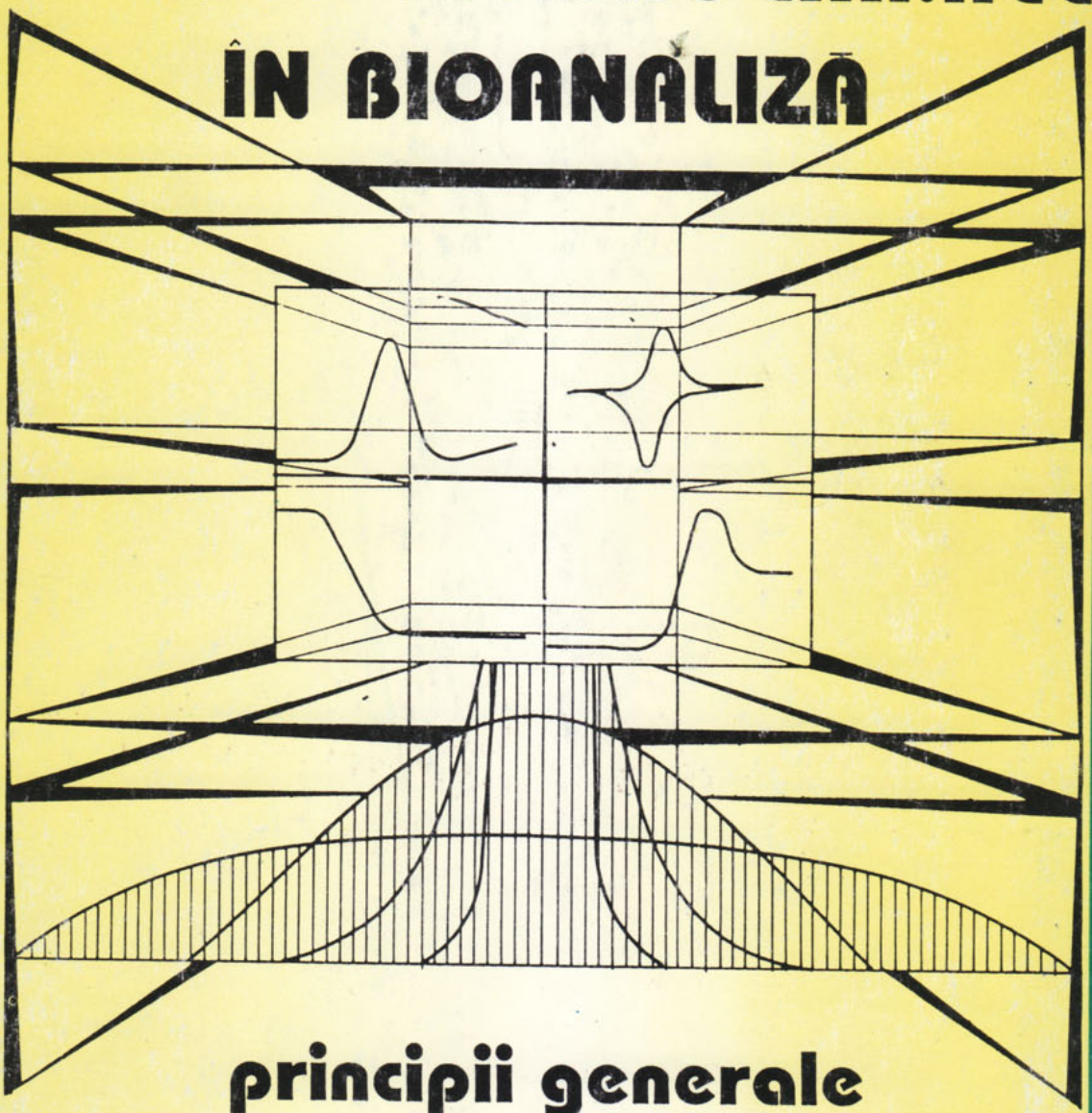
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE

I. Gh. TĂNASE G.L. RADU IULIA DAVID

TEHNICI ELECTROCHIMICE ÎN BIOANALIZĂ



principii generale

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ, R.A. – BUCUREŞTI

16

MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE

Prof. univ. dr. I. Gh. TĂNASE dr. G.L. RADU

Asist. univ. IULIA DAVID

TEHNICI ELECTROCHIMICE ÎN BIOANALIZĂ

principii generale

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ, R.A. – BUCUREŞTI

© Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate E.D.P., R.A. — București

ISBN 973-30-5848-3

Redactor: ing. Mariana Cărbunar
Tehnoredactor: Elena Oprișcanu
Coperta: Ion Apetre

CUPRINS

Introducere 5

Cap. 1. Principii teoretice ale tehnicilor electrochimice de analiză

1.1. Aspecte generale 9
1.2. Reacții electrochimice și procese de electrod. Celula electrochimică . . . 11
1.3. Celula galvanică și celula electrolitică 13
1.4. Stratul dublu electric al electrodului 19
1.5. Noțiuni de termodinamică electrochimică 24
1.6. Cinetica reacțiilor de electrod 31
1.6.1. Deducerea relației dintre intensitatea curentului de electroliză și constanta de viteză eterogenă 31
1.6.2. Dependența constantelor de viteza eterogenă de potențial de electrod 34
1.6.3. Relația între intensitatea curentului de electroliză și potențialul aplicat electrodului 41
1.6.4. Implicații ale caracteristicii intensitate — potențial 45
1.7. Transferul de masă în celula electrochimică 49
1.8. Dinamica unui sistem electrochimic 54
1.8.1. Discuții preliminare 54
1.8.2. Regimul staționar de difuziune 55
1.8.3. Voltamograma. Rolul potențiostatului 62
1.8.4. Deducerea ecuațiilor curbelor $i = f(\varepsilon)$ în condițiile regimului staționar de difuziune, pentru un sistem lent [1, 11, 12, 35] 67
1.8.5. Deducerea ecuațiilor curbelor $i = f(\varepsilon)$ în condițiile regimului staționar de difuziune pentru un sistem rapid [1, 11, 12, 35] . . . 73
1.8.6. Reacții chimice cuplate 78
1.8.7. Fenomene de absorbție 82
1.8.8. Principiul operațional al metodelor electrochimice de analiză . . 89

Cap. 2. Voltametria și alte tehnici la potențial controlat

2.1. Aspecte generale 93
2.2. Tehnici la potențial controlat în soluție staționară 96
2.2.1. Cronoamperometria și cronoconlometria 97
2.2.2. Polarografia clasică (în curent continuu) 98
2.2.3. Tehnici polarografice în curent alternativ 110
2.2.4. Polarografia cu undă pătrată 124
2.2.5. Polarografia cu impulsuri 126
2.2.6. Voltametria cu baleiaj liniar 130
2.2.7. Voltametria ciclică 132
2.2.8. Voltametria în curent alternativ sinusoidal 136
2.2.9. Voltametria cu impulsuri 137
2.2.10. Voltametria în trepte 137
2.2.11. Voltametria cu undă pătrată 138

2.2.12. Voltametria de stripping electrochimic 140
2.2.13. Analiza prin stripping potenţiometric 155
2.2.14. Spectroelectrochimia 163
2.3. Tehnici la potenţial controlat care implică transferul de masă prin convecţie şi difuzie 165
2.3.1. Voltametrie hidrodinamică 165
2.3.2. Tehnica electrodului disc rotitor 166
2.3.3. Tehnica electrodului inel-disc rotitor 168
2.3.4. Deteţia electrochimică în cromatografia de lichide şi în analiza prin infecţie în flux 170

Cap. 3. Aspecte practice privind realizarea experimentului electrochimic
3.1. Necesitatea alegerii tehnicilor polarografice şi/sau voltametrice 182
3.1.1. Aspecte generale 182
3.1.2. Specii chimice şi biochimice electroactive 183
3.1.3. Informaţii obţinute cu ajutorul tehnicilor electrochimice 190
3.1.4. Luarea şi tratamentul iniţial al probelor necesare realizării experimentului polarografic şi voltametric pe molecule de interes biologic 207
3.1.5. Folosirea tehnicilor de separare 209
3.1.6. Complexarea şi derivatizarea în experimentul polarografic şi voltametric 212
3.1.7. Prepararea soluţiilor de probe şi pregătirea acestora în vederea realizării experimentului polarografic şi voltametric 214
3.2. Instrumentaţia folosită în tehnicile polarografice şi voltametrice 225
3.2.1. Celule electrochimică 225
3.2.2. Electrozi de lucru 227
3.2.3. Electrozi de referinţă 258
3.2.4. Folosirea computerului şi automatizarea instrumentaţiei electroanalitice 266

INTRODUCERE

Dezvoltarea rapidă a științei, în perioada modernă, a fost însoțită de apariția și dezvoltarea unor noi metode și tehnici necesare abordării, cercetării și lămuririi problemelor complexe ale societății. Vechile tehnici și metode sunt adaptate, modificate sau sunt abandonate după un anumit număr de ani, pentru altele, interesul revine, ca urmare a îmbunătățirii instrumentației și a lărgirii posibilităților de aplicare.

Istoria electroanalizei poate fi trasată începând cu punerea la punct a primelor metode electrogravimetrice care au fost descrise începând din anul 1864. Apoi, către sfârșitul secolului al XIX-lea, s-au făcut primele măsurări electrice în curent continuu cu ajutorul unor microelectrozi polarizați. Inițial, acestei categorii de măsurări nu i s-a prevăzut un domeniu larg de aplicabilitate.

Dezvoltarea rapidă și consistentă a măsurărilor electroanalitice s-a realizat abia începând cu a treia decadă a secolului XX, ca urmare a introducerii și dezvoltării polarografiei clasice de către Heyrowsky, în anul 1922. Importanța domeniului a fost recunoscută de către cercetătorii chimiști și analiști numai după rezolvarea ulterioară a problemelor teoretice ale polarografiei clasice. Timp de aproximativ 30 de ani, acest studiu teoretic și practic a fost susținut, aproape în exclusivitate, doar de echipa lui Heyrowsky de la Praga, lucrările lor contribuind la dezvoltarea de noi tehnici electrochimice. Au putut fi posibile astfel, studiul și analiza cantitativă a soluțiilor care conțin specii electroactive, studii care s-au bazat pe cunoașterea naturii fenomenelor observate pe durata electrolizei la interfața electrod-electrolit.

Lucrarea de față abordează un domeniu deosebit de interesant al chimiei moderne, atât prin aspectele fundamentale ale granței dintre chimie, biologie și fizică, cât și prin aspectele aplicative spectaculoase, care până nu demult păreau inaccesibile.

În prezent este bine cunoscut faptul că studiile efectuate asupra reacțiilor cu transfer eterogen de electroni ale ionilor, atomilor și moleculelor, realizat cu ajutorul tehnicilor electrochimice, în special al celor polarografice și voltametrice, pot aduce o cantitate substanțială de informație asupra unor asemenea reacții. Astfel, poate fi măsurat potențialul caracteristic inițierii, întreținerii sau inhibării unei reacții electrochimice ; potențialul producerii reacției electrochimice fiind regăsit prin intermediul potențialului de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, în polarografia clasică și în unele tehnici înrudite sau prin potențialul de pic, ε_p, în cadrul tehnicilor polarografice în curent alternativ. Aceste potențiale caracterizează, într-o anumită măsură, procesele de electrod, și, în anumite cazuri, pot avea o semnificație termodinamică directă.

Prin folosirea tehnicilor electrochimice moderne este posibil să se decidă precis numărul de electroni implicați într-o reacție cu transfer eterogen de electroni, la un anumit potențial aplicat electrodului indicator. Este posibil, de asemenea, să fie detectați intermediarii instabili sau produșii de reacție generați simultan sau după producerea transferului de electroni. De asemenea, reacțiile cu transfer de electroni pot fi examinate ușor pe cale electrochimică într-o multitudine de condiții, în care cele mai multe studii chimice sau biologice nu pot fi realizate satisfăcător. În general, în experimentele electrochimice se studiază o reacție de electrod într-un domeniu foarte larg de pH, în prezența sau în absența unor sisteme tampon diferite, utilizarea unei mari varietăți de solvenți și la diferite temperaturi, în prezența sau în absența totală a protonilor. Adesea, ca rezultat al acestor studii, se produc modificări destul de dramatice la nivelul mecanismului de reacție, intermediarii și/sau produșii de reacție pot fi detectați cu multă ușurință. Aceste posibilități asigură o cunoaștere mai amănunțită a mecanismelor pentru transferul de electroni și pot fi prevăzute reacțiile competitive.

Atunci când drept electrod indicator este folosit electrodul picător de mercur (EPM) sau alți microelectrozi, în urma reacției electrochimice, numai o cantitate extrem de mică din materialul electroactiv este implicată în reacția cu transfer de electroni și numai o cantitate foarte mică de produși de reacție se formează. Cu toate acestea este posibil și, bineînțeles, destul de obișnuit la scara experimentelor polarografice și voltametrice, să poată fi izolate și identificate cantități apreciabile de produși. Ca urmare, trebuie avut în vedere că tehnicile electrochimice pot fi utilizate și pentru punerea la punct a unor metode de electrosinteză unice.

Majoritatea tehnicilor electrochimice, atât tehnicile polarografice și voltametrice cât și cele de stripping electrochimic, prezintă sensibilități și limite de detecție extraordinare, astfel că ele pot fi folosite în mod curent la determinarea unor specii electroactive, la un nivel de concentrații cuprins în domeniul $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-11}$ mol $\cdot$ L^{-1}. Câteva dintre aceste tehnici electrochimice pot rivaliza, din punctul de vedere al utilității sau al nivelului coborât al limitei de detecție, cu metodele spectrometrice sau cu alte metode ale analizei de urme. Cu toate că polarografia impulsională a fost utilizată abia în ultimul timp pentru analiza compușilor organici din soluție, ea este, de fapt, cea mai atractivă și performantă tehnică electroanalitică.

În esență, tehnicile electrochimice moderne pot fi utilizate în studiul mecanismelor reacțiilor cu transfer eterogen de electroni și a produșilor acestor reacții, atomi, ioni și molecule și unele dintre aceste tehnici pot deveni mijloace valabile și valoroase în electrosinteză și electroanaliză.

În abordarea domeniului electrochimiei organice și al bioelectrochimiei, o întrebare pertinentă care poate să fie pusă este următoarea: „Ce informații poate furniza un studiu electrochimic despre un proces biologic cu transfer de electroni și despre procesele însoțitoare?" [1]. Primul răspuns la această întrebare ar putea fi definit prin următorul set de similitudini existente între reacțiile electrochimice și cele biologice (de exemplu, cele enzimatice):

1. Atât reacțiile electrochimice cât și cele biologice cu transfer de electroni, implică în mod esențial procese eterogene cu transfer de elec-

troni. Electrochimic acest[e] procese se produc la interfața electrod—soluție; biologic el[e] se produ[c] la interfața enzimă—soluție.

2. Atât reacțiile electrochimice, cât și cele biologice pot avea loc la pH similar, la tării ionice similare și în prezența unui electrolit indiferent.

3. Ambele tipuri de procese se produc la temperaturi comparabile.

4. Ambele tipuri de reacții se pot produce efectiv și în condiții neapoase.

5. Atât la suprafața unui electrod, cât și la suprafața electroactivă a unei enzime este probabil că molecula substrat trebuie să fie orientată într-un mod destul de specific înainte de a se putea produce transferul de electroni.

Aceste afirmații nu înseamnă că selectivitatea unică asociată unei enzime ar putea fi duplicată într-un anumit mod printr-un electrod. Pe de altă parte, o enzimă nu poate provoca o reacție imposibilă din punct de vedere termodinamic; cu toate acestea, legile și principiile chimiei sunt aplicabile unei reacții catalizate de o enzimă. Aceasta reprezintă oarecum o similitudine suficientă între reacțiile electrochimice și cele biologice, pentru a garanta un studiu extensiv al moleculelor de importanță electrochimică și biologică. Pentru a scoate în evidență mecanismul unui bioproces cu transfer de electroni studiile care se realizează sunt foarte laborioase.

În mod normal, când se ia în considerație un proces cu transfer de electroni, se poate lua ca model transportul de electroni în lanțul respirator, unde un substrat organic este oxidat și, în mod uzual, oxigenul este redus. Totuși, această reacție nu se produce prin interacția directă a substratului cu oxigenul, ci printr-o serie de reacții cu transfer de electroni catalizate enzimatic, prima între substrat și, de exemplu, o piridinonucleotidă. Reacția este urmată de un mare număr de alte transferuri de electroni sau de reacții tip oxido-reducere, care se produc la nivel biologic. Transferurile de electroni în catabolismul unor compuși de importanță biologică sunt cazurile biologic tipice.

Totuși, studiile electrochimice scot în evidență o cantitate mai mare de informații asupra detaliilor de finețe ale unei reacții cu transfer de electroni decât cele disponibile prin studiile enzimatice. Având în vedere că procesele biologice cu transfer de electroni și cele electrochimice sunt suficient de asemănătoare, studiile și cercetările electrochimice extensive asupra moleculelor de importanță biologică trebuie să lămurească mecanismele unora dintre reacțiile biologice, a relațiilor dintre unele procese biologice.

Capitolul 1

PRINCIPII TEORETICE ALE TEHNICILOR ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

1.1. ASPECTE GENERALE

Electrochimia, ca parte a ştiinţei chimice, are ca obiect măsurarea unui semnal de natură electrică asociat unui sistem chimic, care se află incorporat într-o celulă electrochimică.

La rândul său, *celula electrochimică* reprezintă un sistem format din doi sau mai mulţi electrozi (colecţie de interfeţe) imersaţi într-un fond electrolitic, electrozi care funcţionează ca traductori între sistemul chimic şi un sistem electric exterior, în care parametrii electrici (potenţialul electric aplicat electrodului indicator, intensitatea curentului electric care o străbate, cantitatea de electricitate transferată) pot fi măsuraţi sau controlaţi. Astfel, se poate spune că electrochimia joacă un rol cheie în mai multe domenii ale chimiei, ca : analiza chimică, termodinamica şi cinetica chimică, electrosinteza, studiul unor fenomene de coroziune electrochimică, studiul unor fenomene biochimice, biofizice şi biologice (transportul biologic al electronilor şi conducţia impulsului nervos), conversia energiei etc.

Chimia electroanalitică sau *electroanaliza* foloseşte principiile electrochimiei în scopul punerii la punct a analizei chimice. În cadrul acestei aplicaţii, mărimea unui semnal electric, asemenea potenţialului unui electrod indicator, intensitatea curentului electric de electroliză sau cantitatea de electricitate transferată, care îşi are originea în procesele care se produc într-o celulă electrochimică, este legată de activitatea sau concentraţia unei anumite specii chimice prezente în celula electrochimică — *analitul*. Multitudinea metodelor şi tehnicilor existente în prezent a fost dezvoltată tocmai în acest scop [1—13].

Tehnicile electroanalitice posedă anumite trăsături şi caracteristici care, în anumite situaţii, fac electroanaliza avantajoasă în comparaţie cu alte tehnici analitice. Astfel, limitele de detecţie excelente, cuplate cu un domeniu de concentraţii utilizabil destul de larg, cuprins între $1 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot L^{-1}$ şi $1 \cdot 10^{-11}$ mol $\cdot L^{-1}$, sunt prezentate de multe dintre ele. Tehnicile electrochimice sunt potrivite pentru determinarea concentraţiilor relativ ridicate ale unor analiţi, asemenea electroliţilor din sânge (Na^+, Ca^{2+}, Cl^-, HCO_3^-), dar la fel de bine şi a analiţilor aflaţi la nivel de urme, ca în cazul medicamentelor şi a metaboliţilor acestora din unele tipuri de

probe biologice (păr, sânge, fluide biologice etc.). Un alt avantaj este cel al utilizării în cazurile de rutină a volumelor mici de probă, de ordinul microlitrilor, iar în cadrul unor laboratoare de cercetare specializate s-au efectuat măsurători electroanalitice pe probe cu volume chiar de ordinul nanolitrilor.

Electroanaliza este un mijloc relativ ieftin în comparație cu alte tehnici instrumentale. Ea beneficiază și de o trăsătură caracteristică, anume că semnalele din celula electrochimică sunt de natură electrică, spre deosebire de cele mai multe tehnici instrumentale care recurg la convertirea semnalului de interes (de exemplu, intensitatea radiației electromagnetice implicate în spectrometria optică), într-un semnal de natură electrică necesar realizării măsurătorii.

De asemenea, electroanaliza este capabilă de realizarea unor măsurători directe „in vivo", cum ar fi de exemplu măsurarea *p*H-ului sau *p*O-ului în vasele sangvine cu ajutorul senzorilor electrochimici miniaturizați. În prezent, utilizarea celor mai multe tehnici electrochimice este extinsă cu mult dincolo de limitele analizei calitative și cantitative. Se poate aborda cu succes și caracterizarea generală a proceselor bioelectrochimice, studiul proprietăților redox ale unor compuși biologici etc.

Tehnicile electrometrice de analiză, pentru înțelegerea și aprofundarea lor, necesită o serie de cunoștințe minime legate de realizarea experimentului electrochimic, de cunoașterea proceselor și a principiilor de bază ale reacțiilor de electrod.

Reacțiile chimice de interes analitic sunt prezentate și tratate în general pe baza unui model unic de interpretare care să permită prevederea, provocarea, menținerea, moderarea sau împiedicarea desfășurării acestora, grație cunoașterii valorilor constantelor de echilibru și a competitivității dintre diferitele tipuri de reacții. Dintre acestea, reacțiile cu transfer de electroni pot fi controlate, pe cale fizică, cu ajutorul curentului electric, prin intermediul potențialelor aplicate electrozilor (conductori electrici caracterizați prin conducție de tip electronic), care joacă rolul de suport al particulei de schimb, *electronul*.

O reacție chimică provocată cu ajutorul unui electrod aflat sub influența unui potențial electric, diferit de potențialul de echilibru ε_e, poartă denumirea de *reacție electrochimică*. Acestei modalități de realizare a reacțiilor cu transfer de electroni sub influența unui potențial electric aplicat electrodului îi sunt caracteristice o serie de parametri ca: potențialul aplicat electrodului de lucru, intensitatea curentului care străbate celula electrochimică și cantitatea de electricitate necesară decurgerii cantitative a unei reacții electrochimice. Pe baza cunoașterii corelațiilor dintre acești parametri au fost dezvoltate tehnicile electrochimice generale de analiză: potențiometrice, amperometrice și coulometrice. Toate aceste tipuri de tehnici au la bază producerea reacțiilor cu transfer de electroni la suprafața unui electrod.

Pentru o însușire rațională a principiilor teoretice generale ale tehnicilor electrochimice de analiză, în general, se apelează la interpretarea proceselor electrochimice cu ajutorul curbelor intensitate—potențial, $i = f(\varepsilon)$, și în acest fel principiul fiecăreia dintre tehnicile electrochimice de analiză se poate deduce ca un caz particular al unui model unic de reprezentare și interpretare a proceselor de electrod [10, 11, 14—16].

Interpretarea din punct de vedere analitic al ansamblului de fenomene fizice și chimice care se produc într-o celulă electrochimică la interfața

electrod—soluție, folosind în acest sens doi parametri principali, tensiunea de celulă, ε_{cel} și intensitatea curentului care o străbate, i, poartă denumirea de *voltamperometrie* sau *voltametrie*.

Prin proces de electrod se înțelege totalitatea reacțiilor electrochimice și a fenomenelor de transport ale speciilor electrochimic-active aflate în celula electrochimică.

1.2. REACȚII ELECTROCHIMICE ȘI PROCESE DE ELECTROD. CELULA ELECTROCHIMICĂ

Atât reacțiile de oxidare cât și cele de reducere sunt reacții cu transfer de electroni de tipul:

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (1-1)$$

în care oxidantul Ox fixează electroni, iar reducătorul Red îi cedează. Practic, transferul de sarcină, deci de electroni între cele două specii chimice Ox și Red, se poate realiza pe două căi, și anume:

1) Adăugând soluției unui oxidant, Ox_1, soluția unui reducător, Red_2. Procesul de oxido-reducere care are loc în soluție se produce deci în fază omogenă și poate fi reprezentat în scris astfel:

$$Ox_1 + ze^- \Leftrightarrow Red_1 \qquad (1-2)$$

$$Red_2 - ze^- \Leftrightarrow Ox_2 \qquad (1-3)$$

$$Ox_1 + Red_2 \Leftrightarrow Red_1 + Ox_2 \qquad (1-4)$$

Această cale reprezintă calea chimică de producere a unei reacții de oxidao-reducere.

2) Introducând într-o soluție de oxidant sau de reducător un conductor metalic cu conducție de tip electronic (electrod), care produce un schimb de electroni între electrod și soluție (fig. 1.1). Electronii sunt cedați de către electrod, când soluția conține un oxidant (fig. 1.1, *a*), iar în cazul unei soluții de reducător, electrodul preia electronii de la reducătorul din soluție (fig. 1.1, *b*). Această cale reprezintă calea fizică de producere a unei

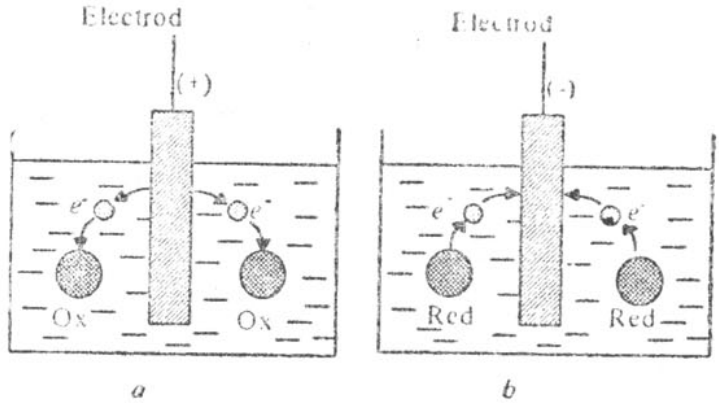


Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a producerii unei reacții electrochimice.

reacții electrochimice de oxidare sau de reducere la suprafața unui electrod (interfața electrod—soluție) în mediu eterogen. Având în vedere faptul că o reacție electrochimică produce o variație a concentrației de oxidant sau de reducător la suprafața electrodului, pentru ca aceasta să se mențină în timp, este necesar să fie luate în considerație și fenomenele transportului de masă între suprafața electrodului și interiorul soluției. Un rol important îl are atât viteza cu care se face transferul de electroni la interfața electrod—soluție, cât și viteza de deplasare a ionilor și moleculelor în soluție.

Ansamblul transformărilor fizico-chimice care se produc la interfața electrod—soluție sub acțiunea potențialului aplicat electrodului, când acesta este imersat într-o soluție de electrolit și fenomenele transportului de masă între suprafața electrodului și interiorul soluției, poartă denumirea de *proces de electrod* sau *proces electrodic*. Specia capabilă să se reducă sau să se oxideze la suprafața unui electrod (ion, radical, moleculă), poartă denumirea de *specie electrochimic-activă* sau *specie electroactivă*. Spațiul în care se produc procesele electrochimice poartă denumirea de *celulă electrochimică*.

Prin urmare, celula electrochimică reprezintă un sistem eterogen care constă din doi sau mai mulți electrozi caracterizați prin conducție de tip electronic, legați prin intermediul unui conductor caracterizat prin conducție de tip ionic (soluție de electrolit, topitură salină sau solid oxidic). În circuitul exterior celula electrochimică este conectată la o sursă de curent continuu, când funcționează ca *celulă electrolitică* (consumator de energie electrică) sau la un consumator, când funcționează ca *celulă galvanică* sau *pilă electrochimică* (generator de energie electrică).

Pentru a se putea exprima structura unei celule electrochimice s-a stabilit o modalitate de reprezentare simbolică, prescurtată, folosind în acest sens simbolurile chimice pentru identificarea componenților chimici ai celulei, precum și unele semne grafice: virgula (,), o bară verticală (|), două bare verticale (||), parantezele. În această notație, o virgulă separă doi componenți chimici din aceeași fază; o bară verticală semnifică suprafața de separare dintre două faze care nu dezvoltă un potențial electric, iar două bare verticale semnifică suprafața de separare dintre două faze care dezvoltă un potențial electric [8, 11]. Activitățile sau concentrațiile componenților chimici ai celulei sunt indicate în paranteze. Dacă în celula

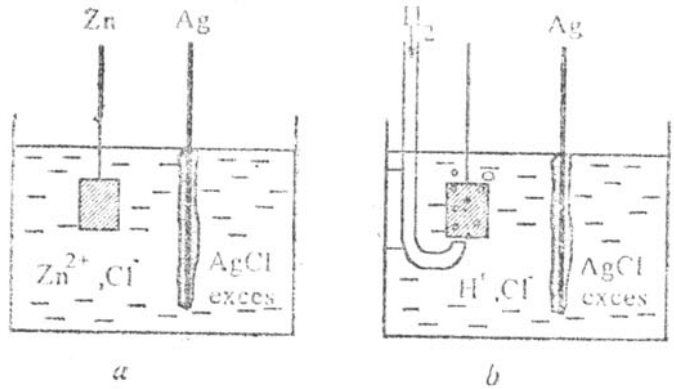


Fig. 1.2. Reprezentarea grafică a unor celule electrochimice tipice: *a* — Zn metalic și fir de argint acoperit cu AgCl, într-o soluție de $ZnCl_2$; *b* — fir (plăcuță) din Pt într-un curent de H_2 și un fir de Ag acoperit cu AgCl într-o soluție de HCl.

electrochimică, pe lângă fazele lichidă și solidă, este implicată și o fază gazoasă, ea va fi scrisă alăturat sistemului său conductor.

Spre exemplificare, cele două celule electrochimice reprezentate grafic în figura 1.2 vor fi reprezentate simbolic așa cum urmează:

$$Zn\,|Zn^{2+},\ Cl^{-}(C,\ mol\cdot L^{-1})\,|\,AgCl,\ Ag \qquad (1-5)$$

și respectiv,

$$Pt\,|\,H_2\ (p = 1\ atm)\,|\,H^{+},\ Cl^{-}\ (C,\ mol\cdot L^{-1})\,|\,AgCl,\ Ag \qquad (1-6)$$

1.3. CELULA GALVANICĂ ȘI CELULA ELECTROLITICĂ

Celula galvanică este un sistem electrochimic generator de energie electrică în care reacțiile electrochimice se produc spontan la electrozi, când ei sunt conectați prin intermediul unui conductor electric extern. Aceste celule sunt utilizate în conversia energiei chimice a sistemului electrochimic în energie electrică. Celula galvanică este constituită din doi electrozi imersați într-un fond electrochimic, lichid sau solid, cu conducție ionică, capabil să producă energie electrică pe baza unei reacții electromotric-active, care constituie sursa reacțiilor de electrod. În figura 1.3. este prezentată celula galvanică, circuitul electric echivalent și semireacțiile care se produc spontan la cei doi electrozi. Celulele galvanice comerciale includ celule primare reîncărcabile (de exemplu, pila Léclanche: $Zn-MnO_2$), celule secundare (de exemplu, celula pentru stocarea sarcinii electrice: $Pb-PbO_2$) și cele de gaze (de exemplu, celule: H_2-O_2).

Celula electrolitică reprezintă un sistem electrochimic consumator de energie electrică, care constă din minimum doi electrozi sau poli și un mediu de reacție (fondul electrolitic), care conține reactantul dizolvat (specia electroactivă). Materialul electrodic din care se confecționează electrozii unei celule electrolitice poate fi un metal, un semiconductor sau diverse varie-

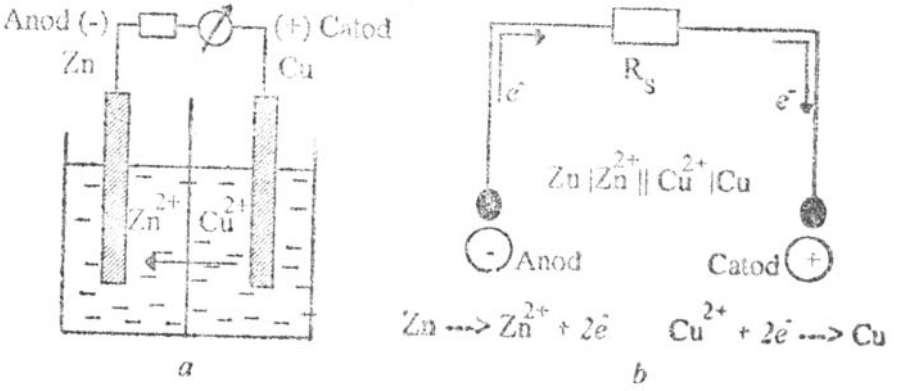


Fig. 1.3. Celula galvanică: *a* — reprezentarea grafică a unei celule galvanice; *b* — reprezentarea schematică a circuitului electric al unei celule galvanice și a semireacțiilor de electrod.

tăți de grafit și trebuie să posede o conducție electrică de tip electronic, spre deosebire de fondul electrolitic (de obicei, ansamblu solvent/solvenți—electrolit indiferent), care manifestă conducție electrică de tip ionic. Fondul electrolitic trebuie să prezinte stabilitate fizică și chimică în condițiile de exploatare a celulelor electrolitice, iar electrolitul indiferent trebuie să posede un domeniu de electroactivitate cât mai larg. Conducția de tip ionic în celula electrolitică se poate asigura și cu ajutorul unei topituri saline sau chiar cu ajutorul electrozilor solizi de tipul oxizilor metalici dopați cu anumite metale.

În figura 1.4. este reprezentată grafic celula electrolitică cu doi electrozi, împreună cu circuitul său electric echivalent cât și reacțiile care se produc la suprafața electrozilor. Cei doi electrozi ai unei celule electrochimice fie că este galvanică, fie că este electrolitică, poartă denumirea de anod și catod. Prin convenție, anodul reprezintă compartimentul (semicelula) din stânga al unei celule electrolitice, iar catodul, compartimentul (semicelula) din dreapta al acesteia. De asemenea, tot prin convenție, anodul este considerat electrodul (+) și catodul (—) în celula electrolitică, în timp ce în celula galvanică, anodul este electrodul (—), iar catodul cel (+).

Reacția electrochimică globală care are loc într-o celulă electrochimică este compusă din două semireacții independente, care descriu modificările chimice reale care se produc la cei doi electrozi. Fiecare semireacție corespunde diferenței de potențial (tensiuni) aplicate celulei electrolitice, respectiv potențialului interfacial la electrodul corespunzător.

În cadrul măsurărilor electroanalitice, în cele mai multe situații interesează doar una din aceste reacții, iar electrodul la care aceasta decurge poartă denumirea de *electrod de lucru* sau *electrod indicator*. Pentru a se îndrepta atenția numai asupra acestui electrod, cealaltă semicelulă poate fi standardizată prin folosirea unui electrod realizat din două faze cu compoziție constantă, denumit *electrod de referință*.

Electrodul de referință primar acceptat pe plan internațional pentru măsurarea variației potențialului electrodului indicator este *electrodul standard de hidrogen* (ESH) sau *electrodul normal de hidrogen* (ENH), în cadrul căruia toți componenții chimici au activitatea egală cu unitatea și care poate fi reprezentat simbolic prin semicelula:

$$Pt \mid H_2\ (p_{H_2} = 1{,}0\ atm) \mid H^+(a_{H^+} = 1{,}0\ apos) \qquad (1-7)$$

al cărui potențial, prin convenție, are valoarea $\varepsilon = \varepsilon^0 = 0{,}000$ V.

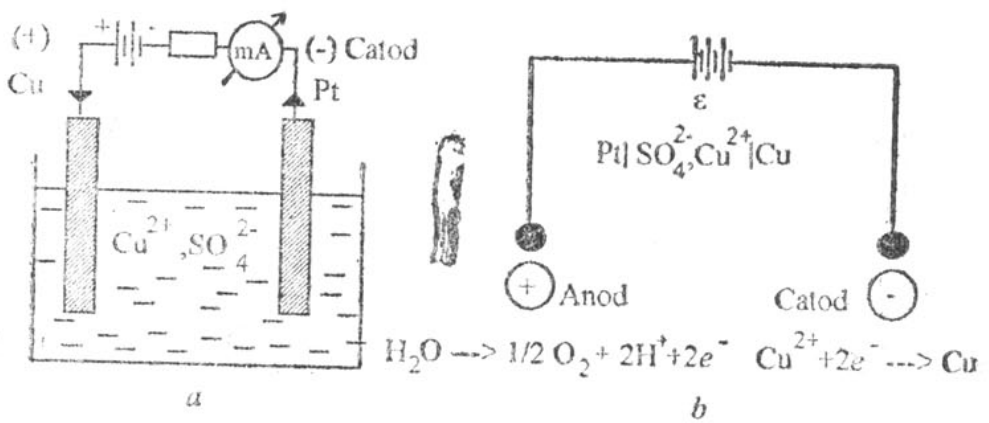


Fig. 1.4. Reprezentarea grafică a unei celule electrolitice: *a* — reprezentarea schematică a circuitului echivalent al celulei electrolitice; *b* — reprezentarea semireacțiilor de electrod.

Adesea, în practică, potențialele sunt măsurate și citate în raport cu altul decât electrodul normal de hidrogen, care nu este foarte convenabil din punct de vedere al utilizării experimentale. De departe, cel mai obișnuit și folosit electrod de referință este *electrodul de calomel saturat* (ECS) reprezentat simbolic prin semicelula:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ KCl\ (saturat\ în\ apă) \qquad (1-8)$$

Întrucât electrodul de referință are compoziția constantă, potențialul său rămâne constant, având valoarea $\varepsilon = +0{,}2676$ V față de electrodul normal de hidrogen (ENH). Astfel, în experimentele electrochimice se spune că se observă, se măsoară sau se controlează potențialul electrodului de lucru în raport cu cel al electrodului de referință, lucru care este echivalent cu observarea și controlul energiei electronilor în electrodul de lucru. Dacă, în primă aproximație simplificatoare, toate fenomenele implicate într-un proces de electrod, adică reacții electrochimice de oxidare sau de reducere pe electrod și transportul de masă în soluție, au loc cu viteze infinit mari, atunci dacă se introduce un electrod stabil (din platină, aur sau paladiu) într-o soluție care conține sistemul redox:

$$Ox + ze^- \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Red \qquad (1-9)$$

va avea loc un schimb de electroni între electrod și speciile chimice din soluție (oxidant sau reducător), stabilindu-se un echilibru care corespunde la viteze egale de desfășurare a reacției atât în sensul (1), cât și în sensul (2). După stabilirea echilibrului, care se consideră că se realizează instantaneu (date fiind premisele impuse inițial), compoziția soluției rămâne invariabilă, adică concentrațiile de oxidant și reducător rămân constante. În această situație, electrodul va prelua un anumit *potențial de electrod* sau *potențial de echilibru*, descris de ecuația lui Nernst, astfel:

$$\varepsilon_e = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right\}, \qquad (1-10)$$

în care ε^0 este *potențialul standard de electrod*, mărime specifică cuplului redox considerat. Potențialul de echilibru, ε_e, mai poartă denumirea de potențial de oxido-reducere sau potențial redox. Dacă acestui electrod i se aplică din exterior un potențial $\varepsilon' \neq \varepsilon_e$, echilibrul inițial instalat va fi perturbat și va avea loc un schimb de electroni între speciile chimice din soluție și electrod, ε' fiind diferit de ε_e inițial; rezultă că schimbul de electroni are loc până în momentul în care raportul a_{Red}/a_{Ox} din relația (1—10), capătă valoarea corespunzătoare lui ε', impus, pentru a satisface această relație. Prin conducerea potențialului aplicat electrodului de lucru către valori mai negative decât potențialul de echilibru ε_e, se crește energia electronilor din electrodul de lucru și evident aceștia vor putea atinge un nivel energetic destul de ridicat, astfel încât vor putea ocupa stări energetice vacante de pe speciile din soluția din vecinătatea electrodului. În această situație apare un flux de electroni de la electrod către soluție, generând astfel *curentul electric de reducere* (fig. 1.5, *a*). Similar, energia electronilor din electrod poate fi coborâtă prin aplicarea unui potențial mai pozitiv decât potențialul de echilibru și, în unele puncte, electronii solutului vor găsi stări energetice mai favorabile pe electrod și se vor transfera aici. Transferul acestora de la soluție la electrod generează *curentul electric de oxidare* (fig. 1.5, *b*).

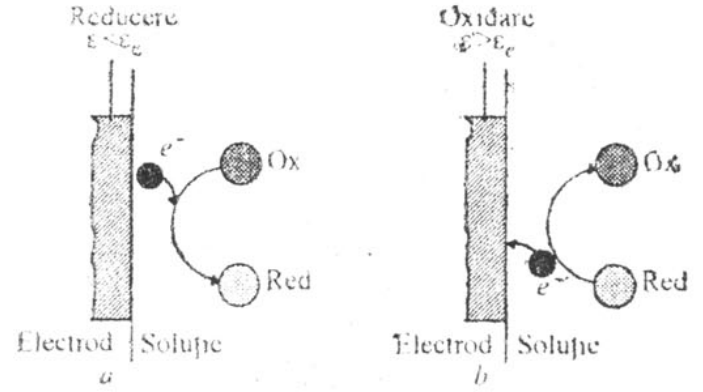


Fig. 1.5. Reprezentarea schematică a producerii unei reacții electrochimice, care se poate produce la suprafața unui electrod prin impunerea unui potențial $\varepsilon' \neq \varepsilon_e$ electrodului de lucru: *a* — reacție de reducere; *b* — reacție de oxidare.

Potențialele critice la care apar aceste procese sunt dictate, în primă instanță, de potențialele standard ale speciilor chimice prezente în sistem. În general, dacă potențialul unui electrod de lucru imersat într-o soluție care conține mai multe cupluri redox, este deplasat de la valoarea sa de echilibru către valori mai negative ale potențialului, când intensitatea curentului care traversează interfața electrod—soluție este nulă, specia electrochimică care va fi redusă prima (presupunând că toate reacțiile de electrod posibil a se produce în sistem sunt rapide) este oxidantul din cuplul redox cu cel mai puțin negativ (sau cel mai pozitiv) potențial standard ε^0. De exemplu, pentru un electrod din platină imersat într-o soluție apoasă care conține 0,01 mol · L^{-1} din fiecare dintre cationii Fe^{3+}, Sn^{4+} și Ni^{2+}, în acid clorhidric 0,1 mol · L^{-1} ($\varepsilon^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77$ V, $\varepsilon^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0{,}15$ V și $\varepsilon^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0{,}25$ V), prima specie redusă va fi Fe^{3+}, întrucât potențialul standard al cuplului Fe^{3+}/Fe^{2+} este cel mai pozitiv, adică ionul Fe^{3+} este cel mai ușor de redus dintre speciile chimice reductibile prezente în sistem. Următorul se va reduce ionul Sn^{4+} la Sn^{2+}, iar ultimul se va reduce ionul Ni^{2+}.

Dacă potențialul electrodului indicator este deplasat de la valoarea sa corespunzătoare curentului nul, ε_e, spre potențiale mai pozitive, specia chimică care va fi oxidată prima este reducătorul din cuplul de potențiale standard, ε^0, cel mai puțin pozitiv (sau cel mai negativ). Astfel, pentru un electrod indicator din aur imersat într-o soluție de HI 0,1 mol · L^{-1}, care conține ionii Sn^{2+} și Fe^{2+}, fiecare la o concentrație de 0,1 mol · L^{-1}, ionul Sn^{2+} va fi oxidat primul, deoarece potențialul standard al cuplului Sn^{2+}/Sn^{4+} este cel mai puțin pozitiv ($\varepsilon^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77$ V, $\varepsilon^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0{,}15$ V), adică ionul Sn^{2+} se oxidează cel mai ușor.

Desigur, aceste reguli se bazează pe considerații termodinamice, dar cineticile lente pot împiedica apariția unei reacții cu viteză semnificativă în regiunea de potențiale în care ε° sugerează că reacția ar fi posibilă. Astfel, pentru un electrod de mercur imersat într-o soluție de KCl 0,1 mol · L^{-1} ce conține ionii Cr^{3+} și Zn^{2+}, la o concentrație de 0,1 mol · L^{-1}, primul proces de reducere prevăzut termodinamic este reducerea ionului H^+, dacă potențialul electrodului este deplasat spre valori mai negative. Din păcate sau din fericire, reacția este foarte lentă pe electrodul de mercur

și, în aceste condiții, primul proces observat este reducerea ionilor Cr^{3+} ($\varepsilon^0_{H^+/H_2} = +0{,}00$ V; $\varepsilon^0_{Cr^{3+}/Cr} = -0{,}41$ V; $\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V).

Într-o celulă electrochimică, galvanică, sau electrolitică, electrodul pe suprafața căruia se produce reacția de oxidare poartă denumirea de *anod*, iar electrodul pe suprafața căruia se produce reacția de reducere poartă denumirea de *catod*. Prin urmare, noțiunile de anod și catod nu se referă la polaritatea electrozilor, ci, mai degrabă, la sensul fluxului de electroni schimbați între electrod și speciile chimice din soluție. În mod asemănător, un curent constituit din electronii care traversează interfața de la metal către soluție este denumit *curent catodic*, în timp ce scurgerea electronilor de la speciile din soluție la metal este denumită *curent anodic*.

Din cele prezentate mai sus rezultă că orice specie chimică capabilă de a se reduce, poate reacționa, în principiu, la catod iar cea capabilă să se oxideze va reacționa, în principiu, la anod. Pot reacționa la anod sau la catod atât ionii cât și moleculele neutre.

Pentru a se putea studia și caracteriza fenomenele electrochimice care se produc la suprafața unui electrod, este necesar să se măsoare potențialul real al electrodului avut în vedere în raport cu un al treilea electrod, zis de referință. Potențialul electrodului de referință este independent de soluția din celulă și nu depinde nici de intensitatea curentului care circulă între anod și catod. Se folosește în acest sens o celulă cu trei electrozi, prezentată schematic în figura 1.6. Cu ajutorul generatorului de curent continuu din circuitul exterior se aplică o diferență de potențial între anod și catod, spre a se iniția electroliza. Potențialul anodului sau cel al catodului se poate măsura față de electrodul de referință cu ajutorul unui potențiometru. Măsurarea diferenței de potențial dintre electrodul de referință și anod sau catod se face la curent nul și, ca atare, potențialul electrodului de interes nu este afectat de intensitatea curentului din circuitul de măsurare. Cu ajutorul celulei electrolitice cu trei electrozi și al montajului din figura 1.6. se poate măsura în orice moment intensitatea curentului și potențialul (de fapt variația potențialului) fiecăruia dintre electrozi (anodul și catodul), în raport cu un anumit electrod de referință. În figura 1.7. sunt prezentate două celule tipice utilizate în electroanaliză, una cu doi electrozi (fig. 1.7, *a*), iar cealaltă cu trei electrozi (fig. 1.7, *b*).

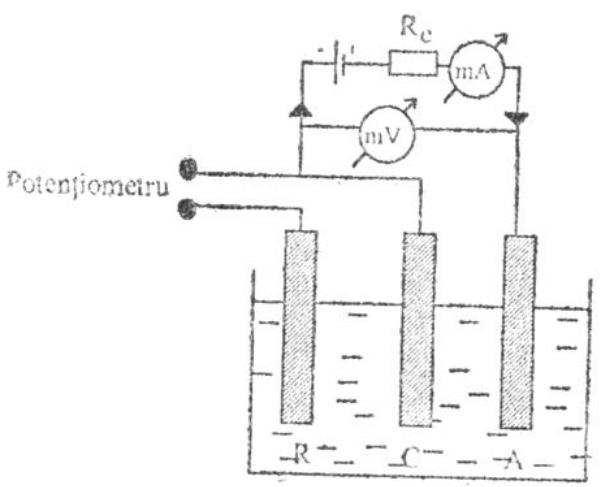


Fig. 1.6. Reprezentarea schematică a celulei cu trei electrozi.

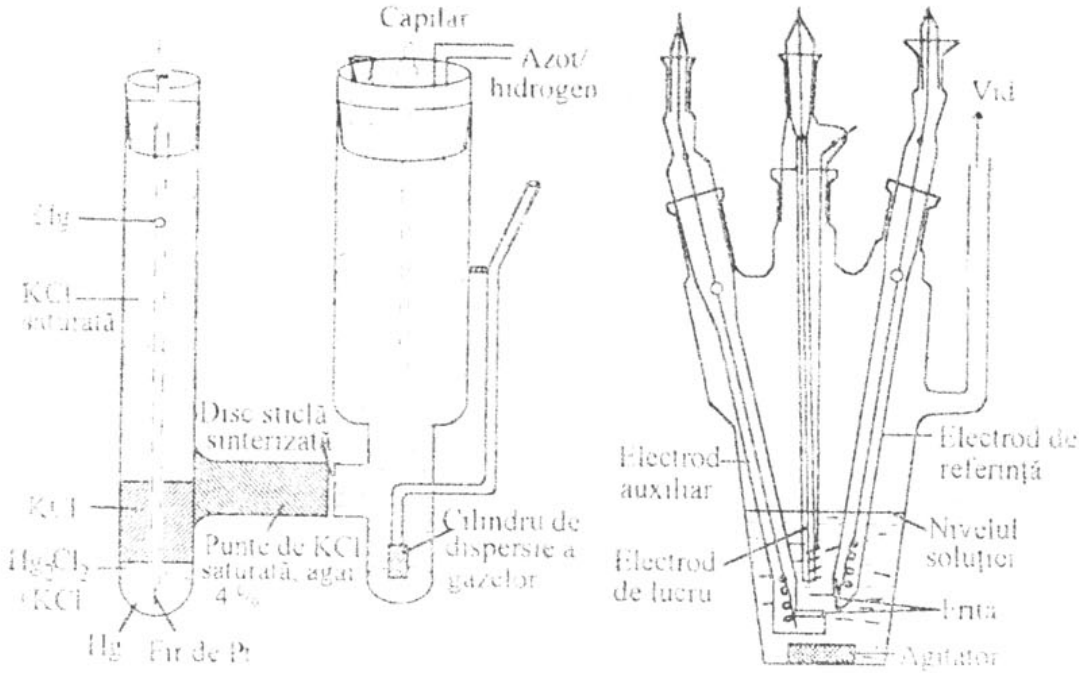


Fig. 1.7. Celule electrolitice tipice utilizate în electroanaliză.

La suprafața electrozilor unei celule electrochimice apar, în principal două tipuri de procese de electrod. Primul tip cuprinde pe cele care au fost deja discutate, în care sarcina electrică (electronii) este transferată de-a lungul interfeței electrod-soluție. Acest transfer de electroni cauzează apariția reacțiilor de oxidare sau de reducere. Întrucât aceste reacții sunt guvernate de legea lui Faraday, adică cantitatea de reacție chimică cauzată de trecerea curentului electric este proporțională cu cantitatea de sarcină electrică care străbate interfața, se numesc *procese faradaice*, iar electrozii la suprafața cărora se produc aceste fenomene faradaice se numesc electrozi cu transfer de sarcină.

În anumite condiții o interfață electrod-soluție dată poate prezenta un domeniu de potențiale în care nu apar reacții cu transfer de sarcină, deoarece acestea nu sunt favorabile cinetic sau termodinamic. Cu toate acestea, pot apărea procese de adsorbție a unor specii chimice din solut, și ca urmare, structura interfeței electrod-soluție se poate modifica odată cu modificarea potențialului electrodului sau a compoziției soluției. Asemenea procese constituie cel de-al doilea tip de procese de electrod, care poartă denumirea de *procese nefaradaice*. Deși în asemenea situații sarcina electrică nu traversează interfața electrod—soluție, pot apărea curenți cu intensități extrem de mici atunci când se modifică potențialul, aria suprafeței electrodului sau compoziția soluției.

În cercetarea unor reacții de electrod, procesele de electrod faradaice sunt de interes primar (exceptând studiile referitoare la natura interfeței electrod—soluție), totuși trebuie luate în considerație și efectele proceselor nefaradaice în utilizarea datelor electrochimice pentru a obține informații despre transferul de sarcină și reacțiile asociate.

1.4. STRATUL DUBLU ELECTRIC AL ELECTRODULUI

Diferitele clase ale proceselor de electrod, care se desfășoară sub o multitudine de condiții experimentale, au cel puțin o singură proprietate comună; ele sunt procese electrolitice care se produc în stratul de soluție din jurul electrozilor.

La modul general, stratul dublu electric se definește ca reprezentând regiunea interfacială neomogenă de grosime finită, prin care există o variație apreciabilă a densității de sarcină și care creează o diferență de potențial la extremitățile sale. În natură, stratul dublu electric poate fi întâlnit la orice interfață care conține sarcini electrice mobile (electroni, ioni sau dipoli orientați) și se distribuie sub influența combinată a difuziei și a gradienților de potențial electric.

Importanța principală a stratului dublu electric constă în aceea că produce bariere de potențial ce inhibă sau favorizează puternic mișcarea speciilor încărcate prin el. În felul acesta, stratul dublu electric are un rol decisiv în determinarea vitezei reacțiilor la interfețe, în stabilirea echilibrelor de adsorbție a speciilor sau în stabilirea naturii electrice a contactului dintre faze materiale diferite, influențând transportul de masă și de electricitate la interfață. Stratul dublu electric devine astfel deosebit de interesant pentru investigarea reacțiilor de electrod, a coloizilor, a proprietăților de interfață ale metalelor, semiconductorilor, plasmei sau în circumstanțe speciale chiar ale izolatorilor electrici. În cele ce urmează însă, vor fi prezentate aspecte ale teoriei stratului dublu electric într-un cadru mai restrâns, specific electrochimiei [1, 8, 11, 12, 17, 18].

Când un metal este introdus într-o soluție de electrolit, se formează un strat dublu electric la suprafața de separație dintre metal și lichid. El conține sarcinile electrice prezente la suprafața metalului și sarcinile electrice de sens contrar ale ionilor prezenți în imediata vecinătate a metalului. Întreaga regiune a fazei de contact trebuie să fie neutră din punct de vedere electric, ceea ce înseamnă că excesul densității de sarcină total al lichidului din stratul dublu, q_S, trebuie să fie neutralizat de un exces de densitate de sarcină (sarcină de semn contrar) numeric egală cu cea de pe metal, q_M. Această condiție de neutralitate a stratului dublu poate fi exprimată sub forma:

$$-q_S = q_M. \tag{1—11}$$

Întrucât sarcina electrică nu poate traversa interfața electrod-soluție la electrodul polarizat ideal, comportarea acestei interfețe este analoagă unui condensator. Când se aplică o diferență de potențial unui condensator, pe armăturile condensatorului se va acumula o sarcină electrică Q. Pe durata acestui proces de încărcare va trece un curent prin circuitul exterior, numit *curent de încărcare* sau *curent capacitiv*. Sarcina electrică de pe armăturile unui condensator constă dintr-un exces de electroni pe una din armături și un deficit de electroni pe cealaltă armătură.

Pornind de la modelul încărcării unui condensator s-a demonstrat că interfața electrod-soluție se comportă ca un condensator și se poate elabora un model al regiunii interfaciale cumva asemănător. Astfel, la un potențial

dat aplicat unui electrod metalic, va exista o sarcină pe electrodul metalic, q_M și o sarcină q_S în soluție (fig. 1.8.). Indiferent dacă sarcina pe metal este negativă sau pozitivă în raport cu soluția, lucru care depinde de potențialul aplicat electrodului de-a lungul interfeței și de compoziția soluției, oricum, $q_M = -q_S$ (de notat că într-un aranjament real, trebuie considerați doi electrozi metalici, deci două interfețe ; aici ne concentrăm atenția asupra uneia dintre acestea și o ignorăm pe cealaltă). Sarcina pe metal, q_M reprezintă un exces sau un deficit de electroni și constă dintr-un strat foarte subțire (<0,1 Å) pe suprafața metalică. Sarcina în soluție este formată dintr-un exces fie de cationi, fie de anioni în vecinătatea suprafeței electrodului.

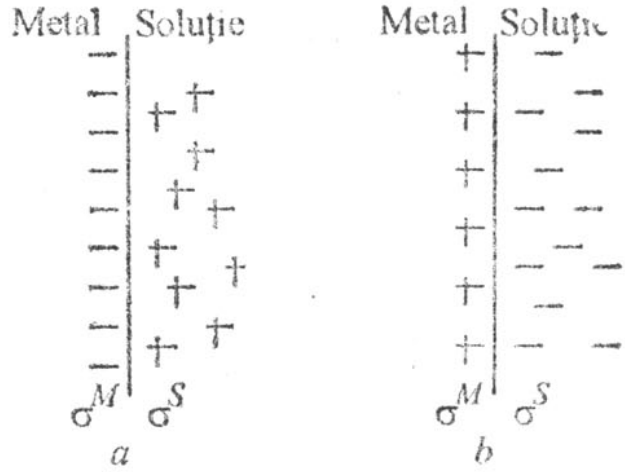


Fig. 1.8. Interfața metal-soluție ca un condensator cu sarcina pe metal q_M: *a* — negativă, *b* — pozitivă.

Sarcinile q_M și q_S se împart la mărimea ariei electrodului și astfel se exprimă ca densitate de sarcină, $\sigma^M = q_M/A$, măsurată în $\mu C/cm^2$. Totalitatea speciilor încărcate și a dipolilor orientați, existenți la interfața electrod-soluție poartă denumirea de *strat dublu electric* (deși structura lui seamănă vag cu două straturi încărcate electric). La un anumit potențial dat, interfața electrod-soluție este caracterizată de o capacitate a stratului dublu electric, C_d tipică, cu valori cuprinse între 10 și 40 $\mu F/cm^2$; de notat că, oricum, spre deosebire de condensatorul real, a cărui capacitate este independentă de diferența de potențial aplicată între armăturile condensatorului, C_d este adesea o funcție de potențial.

În vederea discutării distribuției ionilor în stratul dublu electric este necesar să se propună un model al acestui strat și se presupune, în primă instanță, că între componenții soluției și electrod se manifestă numai forțe de natură electrostatică.

Primul model de acest fel a fost propus de Quincke și Helmholtz [19, 20] și reprezintă un fel de condensator plan, alcătuit din două straturi de sarciuă, care constă din ionii liberi prezenți în metal și ionii încărcați de semn contrar prezenți în soluție. În acest model, căderea de potențial care traversează stratul dublu electric variază liniar cu distanța față de electrod. Considerațiile teoretice bazate pe acest model indică unele concordanțe cu rezultatele practice. Cu toate acestea, teoria lui Helmohltz

nu exprimă dependența capacității de concentrația electrolitului și de potențial. Teoriile lui Quincke și Helmholtz sunt apropiate de realitate în cazul soluțiilor concentrate și a sarcinilor electrice mari pe electrozi. În elaborarea acestei teorii, ei au luat în considerație numai forțele electrostatice, neglijând agitația termică a ionilor. Teoria lor a fost dezvoltată apoi independent de către Gouy [21] și Chapman [22], care arată că agitația termică a ionilor trebuie să cauzeze difuzia stratului dublu. Cu toate acestea, modelul propus de Gouy și Chapman nu este în totalitate satisfăcător, el neținând cont de adsorbția specifică a ionilor pe electrod.

Teoria propusă de Stern [23] a fost eliberată de acest dezavantaj. În conformitate cu Stern, modelul propus de Quincke și Helmholtz va fi valabil la temperatura absolută 0 K, la care agitația termică încetează. La temperaturi ridicate unii ioni trec de la suprafața electrodului în regiunea de difuzie a stratului dublu. Stern a sugerat că stratul dublu electric trebuie să fie divizat într-o parte rigidă, având o grosime ce depinde de raza ionică și o parte difuză, care se continuă în interiorul soluției.

În concepția modernă, care are la bază lucrările lui Gouy, Chapman, Stern, Grahame și alții, conceptul de strat dublu este inadecvat. Un termen care ar putea descrie mai corect această zonă de interfață constă din trei sau chiar mai multe straturi sau subregiuni distincte. Cu toate acestea, numele vechi de strat dublu electric este de mult în literatura electrochimică, încât o încercare de a-l schimba cu altul mai potrivit ar produce, fără îndoială, confuzie.

Imaginea modernă a stratului dublu electric se bazează pe modelul propus de Grahame și Stern fiind prezentată în figura 1.9, *a*. Se observă că el constă din trei zone principale: 1) o fază metalică; 2) un strat intern în partea din soluție a interfeței, strat ce are o grosime de numai câteva diametre moleculare; 3) un strat difuz care este o zonă spațială care se întinde în masa soluției.

Faza metalică poartă sarcina electrică σ^M pe suprafața sa, datorită excesului sau deficitului de electroni. Această sarcină în exces poate fi impusă pe metal de la o sursă exterioară de curent continuu sau poate fi produsă prin acțiunea unui proces de electroliză. Densitatea sarcinii electronice în exces pe suprafața electrodului are o semnificație termodinamică bine definită și poate fi măsurată; $\sigma^M < 0$ arată un exces de electroni, $\sigma^M > 0$ arată deficit de electroni, iar potențialul electrostatic al electrodului este $\Phi_{0,\infty}$ (fig. 1.9, *b*).

Partea din soluție a stratului dublu electric se consideră a fi formată din câteva „straturi". Stratul cel mai apropiat de electrod, stratul intern, conține moleculele solventului și, uneori, și alte specii chimice (ioni sau molecule), care se pare că sunt *adsorbite specific* pe suprafața electrodului (fig. 1.9, *a*). Acest strat este denumit *strat compact, strat Helmholtz* sau *Stern*, iar locul geometric al centrilor electrici ai ionilor adsorbiți specific se numește *plan Helmholtz interior* (PHI), care se află la distanța x_1 de suprafața electrodului. Densitatea totală a ionilor adsorbiți specific în acest strat intern este σ^i. Stratul următor este alcătuit din ioni solvatați care se pot apropia până la o distanță x_2 de suprafața electrodului. Locul geometric al centrilor electrici ai acestor ioni solvatați poartă denumirea de *plan Helmholtz exterior* (PHE).

Interacția ionilor solvatați cu metalul electrodic încărcat implică doar forțe electrostatice la distanță mare, astfel încât interfața lor este inde-

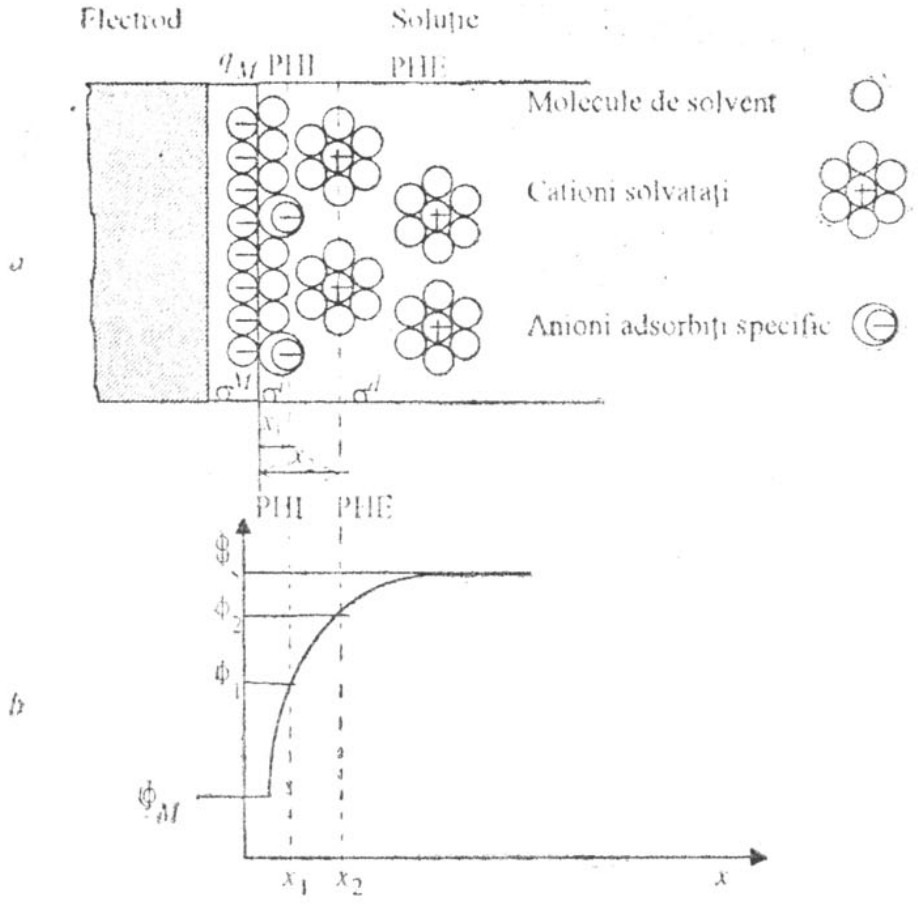


Fig. 1.9. Modelul propus pentru regiunea stratului dublu electric de la interfața electrod/soluție (*a*); profilul potențialului electrostatic în regiunea stratului dublu electric (*b*).

pendentă de proprietățile chimice ale ionilor. Se pare să acești ioni sunt *adsorbiți nespecific*.

Datorită agitației termice în soluție, ionii adsorbiți nespecific sunt distribuiți într-o regiune tridimensională, numită *strat de difuzie*, care se întinde de la PHE la masa soluției. Excesul de densitate de sarcină în stratul de difuzie este σ^d, astfel încât excesul total al densității de sarcină pe partea dinspre soluție a stratului dublu electric, σ^S, este dată de expresia:

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M. \qquad (1-12)$$

Grosimea stratului de difuzie depinde de concentrația ionică totală din soluție; pentru concentrații mai mari de 10^{-2} mol $\cdot$ L^{-1}, grosimea acestuia este mai mică de 300 Å. Profilul potențialului în regiunea stratului dublu electric este prezentat în figura 1.9, *b*.

Structura stratului dublu electric poate afecta vitezele proceselor de electrod. Se consideră drept specie electroactivă acea specie chimică care nu este adsorbită specific. Aceste specii se pot apropia de electrod la PHE și potențialul total atins de ele este mai mic decât potențialul dintre electrod și soluție cu o cantitate $\Phi_2 - \Phi_1$, care reprezintă căderea de potențial pe stratul de difuzie. De exemplu, în soluție de NaF 0,1 mol $\cdot$ L^{-1} $\Phi_2 - \Phi_1 = -0{,}550$ V față de ESC, dar poate căpăta valori mai mari

la potențiale mai pozitive sau mai negative. Efectele stratului dublu electric pot fi neglijate atunci când nu se iau în considerare cineticile reacțiilor de electrod. Însă, nu se poate neglija existența stratului dublu electric sau prezența unui curent de încărcare în experimentele electrochimice. Desigur, pe parcursul reacțiilor de electrod, care implică concentrații foarte mici ale speciilor electroactive, curentul capacitiv poate fi mult mai mare decât curentul faradaic pentru o reacție de oxidare sau de reducere.

Comportarea termodinamică a stratului dublu electric poate fi urmată numai în cazul când în această zonă nu trece un curent de electroliză, adică nu au loc reacții electrochimice de oxidare sau de reducere. Un electrod la care nu au loc reacții de electroliză se numește *electrod ideal polarizabil* sau *electrod blocat*.

O definiție riguroasă a electrodului ideal polarizat a fost formulată în felul următor: el este un sistem compus dintr-un metal în contact cu o soluție de electrolit pentru care, la echilibru, concentrația fiecărui component încărcat electric are o valoare definită numai pentru o singură fază. Această definiție consideră că în soluție nu există componenți care să ia cantități definite de electricitate de pe faza metalică. Cu alte cuvinte, la electrozii ideal polarizați nu pot avea loc reacții electrochimice de oxidare sau de reducere indiferent de valoarea tensiunii electrice aplicate de la o sursă exterioară. Evident, nici un electrod real nu poate să îndeplinească această cerință, dar anumite sisteme se pot apropia de condiția electrodului ideal polarizabil. Cel mai cunoscut electrod din această categorie este electrodul capilar de mercur.

Echilibrul electrochimic ce se stabilește la electrodul ideal polarizabil pentru un domeniu destul de larg al potențialului are o caracteristică specială. El nu este de tip nernstian, ci este de fapt un echilibru electrostatic. Aceasta înseamnă că pentru a defini starea electrodului ideal polarizabil din punct de vedere termodinamic este necesar a se specifica nu numai temperatura, presiunea și compoziția, dar și o variabilă electrică suplimentară. Această variabilă suplimentară o constituie electronii care reprezintă excesul de sarcină pe metal (σ^M). Un electrod ideal polarizabil, la echilibru, este un sistem cu un grad de libertate suplimentar. Schema electrică echivalentă a electrodului ideal polarizabil este prezentată în figura 1.10, *a*.

Dacă la electrod apar reacții electrochimice de oxidare sau de reducere, electrodul se numește *electrod cu transfer de sarcină*, iar la interfață trece

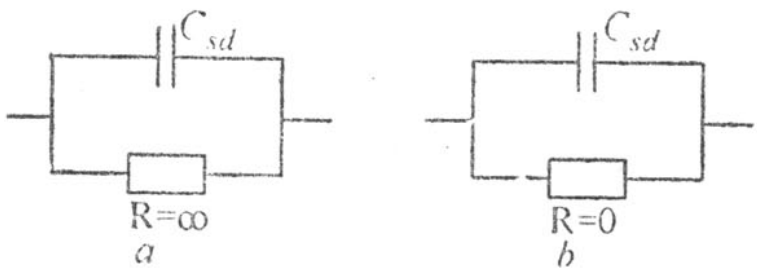


Fig. 1.10. Circuitul electric echivalent al electrodului ideal polarizabil (*a*); circuitul electric echivalent al electrodului ideal nepolarizabil (*b*). C_{sd} reprezintă capacitatea stratului dublu electric.

un *curent de conducție*, spre deosebire de electrodul ideal polarizabil unde trece un *curent de deplasare* sau *curent capacitiv*.

La electrozii cu transfer de sarcină reacțiile de oxido-reducere au loc conform legilor lui Faraday, curentul corespunzător fiind un *curent faradaic*. La electrozii ideal polarizabili, procesele de adsorbție sau de desorbție care pot avea loc nu se supun legilor lui Faraday, iar curentul corespunzător este un *curent nefaradaic*. În cazul electrozilor ideal polarizabili au loc numai procese nefaradaice. Cazul extrem al electrozilor de conducție îl reprezintă electrodul ideal nepolarizabil, la care nu are loc o variație a potențialului acestuia atunci când prin interfață trece un curent mare. Circuitul electric echivalent al electrodului ideal nepolarizabil este prezentat în figura 1.10, *b*.

1.5. NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ ELECTROCHIMICĂ

Pe durata funcționării unei celule electrochimice, la suprafața electrozilor acesteia se formează sau se neutralizează ioni sau se modifică sarcina acestora. Acestor procese cu transfer de electroni li se aplică legea lui Faraday (pentru fiecare echivalent gram de specie chimică transformată se consumă sau se eliberează un Faraday de sarcină electrică) [1, 8].

Valoarea lucrului mecanic termodinamic consumat sau produs pe durata funcționării celulei electrochimice depinde de *tensiunea celulei*, ε_{cel}. O măsură a lucrului mecanic termodinamic consumat pentru ca o reacție electrochimică să se producă, o constituie *variația energiei libere Gibbs*, ΔG, care la rândul său este legată de tensiunea de celulă printr-o relație de forma:

$$\Delta G_{cel} = -zF\varepsilon_{cel}. \qquad (1-13)$$

Prin convenție termodinamică, reacția din celulă este spontană atunci când ε_{cel} este pozitivă și ΔG_{cel} este negativă. Dacă ε_{cel} este negativă și ΔG_{cel} este pozitivă, reacția nu este spontană și decurge mai bine în sens invers. Reacția se află la echilibru când ε_{cel} și ΔG_{cel} sunt nule.

Variația energiei libere a unei reacții electrochimice și tensiunea acesteia pot fi considerate ca variație a *energiei libere standard*, ΔG^0_{cel} și *respectiv tensiunea standard a celulei*, ε^0_{cel}, când toți reactanții și produșii de reacție se află în stare standard, adică atunci când pe lângă condițiile de temperatură și presiune, sunt definiți prin activități egale cu unitatea. Variația energiei libere standard este legată de tensiunea standard a celulei prin relația:

$$\Delta G^0_{cel} = -zF\varepsilon^0_{cel}. \qquad (1-14)$$

Și alte mărimi termodinamice care sunt legate de tensiunea de celulă și de variația energiei libere pot fi deduse din rezultatele măsurărilor electrochimice. De exemplu, variația entropiei, ΔS, a reacției electrochimice din celulă este dată de dependența de temperatură a lui ΔG:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p, \tag{1—15}$$

adică:

$$\Delta S = zF\left(\frac{\partial \varepsilon_{cel}}{\partial T}\right)_p \tag{1—16}$$

și

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = zF\left[T\left(\frac{\partial \varepsilon_{cel}}{\partial T}\right) - \varepsilon_{cel}\right]. \tag{1—17}$$

Dacă se consideră o reacție chimică scrisă sub forma generală:

$$aA + ze^- \Leftrightarrow cC \tag{1—18}$$

$$bB \Leftrightarrow ze^- + dD \tag{1—19}$$

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD \tag{1—20}$$

reacția totală (1—20) provine din însumarea semireacțiilor produse în cele două semicelule ale celulei electrochimice. Atunci, variația energiei libere a reacției este legată de variația energiei libere standard prin intermediul izotermei de reacție a lui Van der Hoff:

$$\Delta G_{cel} = \Delta G^0_{cel} + RT \ln\left(\frac{a^c_C \cdot a^d_D}{a^a_A \cdot a^b_B}\right), \tag{1—21}$$

unde: a, reprezintă activitățile speciilor chimice implicate în reacția din celulă; R — constanta universală a gazelor; T — temperatura absolută. Substituind în ecuația (1—21) pe ΔG_{cel} și ΔG^0_{cel} din ecuațiile (1—13) și (1—14) și împărțind cu produsul $-zF$, rezultă o ecuație de tip Nernst:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{cel} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a^c_C \cdot a^d_D}{a^a_A \cdot a^b_B}\right). \tag{1—22}$$

Această expresie generală poate fi adusă la forma utilizată în mod obișnuit a ecuației lui Nernst, la temperatura camerei ($T = 298$ K), trecând de la logaritmi naturali la logaritmi zecimali și înlocuind valorile constantelor obișnuite ($R = 8{,}314$ J · mol^{-1} · K^{-1}, $T = 298$ K și $F = 96\,485$ C · mol^{-1}), astfel:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{cel} - \frac{0{,}05916}{z} \lg\left(\frac{a^c_C \cdot a^d_D}{a^a_A \cdot a^b_B}\right). \tag{1—23}$$

Deoarece analiștii sunt, în general, mai interesați în măsurarea concentrației analitului decât a activității acestuia, se utilizează exprimarea activității în termeni de concentrație și coeficientul de activitate: $a = \gamma C$, care substituită în ecuația (1—23) conduce la următoarea ecuație:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{cel} - \frac{0{,}05916}{z} \lg\left(\frac{\gamma^c_C \cdot \gamma^d_D}{\gamma^a_A \cdot \gamma^b_B}\right) - \frac{0{,}05916}{z} \lg\left(\frac{C^c_C \cdot C^d_D}{C^a_A \cdot C^b_B}\right). \tag{1—24}$$

Această expresie generală poate fi adusă la o formă mai obișnuită a ecuației lui Nernst, combinând termenul ce conține coeficienții de activitate cu $\varepsilon^{\circ}_{cel}$, rezultând astfel tensiunea formală de celulă, $\varepsilon^{\circ\prime}_{cel}$ și deci:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{\circ}_{cel} - \frac{0{,}05916}{z} \lg \left(\frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right). \qquad (1-25)$$

Ecuația lui Nernst este una dintre cele mai importante din electroanalitică, aceasta dând posibilitatea, în cazul de față, să se folosească tensiunea de celulă standard în vederea calculării tensiunii celulei, când activitățile reactanților și produșilor de reacție sunt diferite de cele ale stării standard (fig. 1.11).

Activitățile și respectiv concentrațiile speciilor ionice sau moleculare solubile trebuie să se exprime în mol $\cdot$ L^{-1}, iar pentru solvent solvenți și solidul pur sunt considerate egale cu unitatea; activitatea unei specii chimice gazoase este considerată ca fiind egală cu presiunea parțială a gazului, exprimată în atmosfere normale.

Așa cum s-a arătat anterior, într-o celulă electrochimică cu doi electrozi conectați, electroliza continuă până în momentul în care toate reacțiile chimice ating starea de echilibru, energia liberă a celulei a fost consumată, astfel că $\varepsilon_{cel} = 0$ și $\Delta G_{cel} = 0$, iar termenul logaritmic devine *constanta de echilibru*, K_e pentru reacția din celulă. În aceste condiții, ecuația (1–21) devine:

$$0 = \Delta G^{\circ}_{cel} + RT \ln K_e. \qquad (1-26)$$

Substituind aici pe ΔG°_{cel} din ecuația (1–14), rezultă că:

$$\ln K_e = \frac{zF\varepsilon^{\circ}_{cel}}{RT}, \qquad (1-27)$$

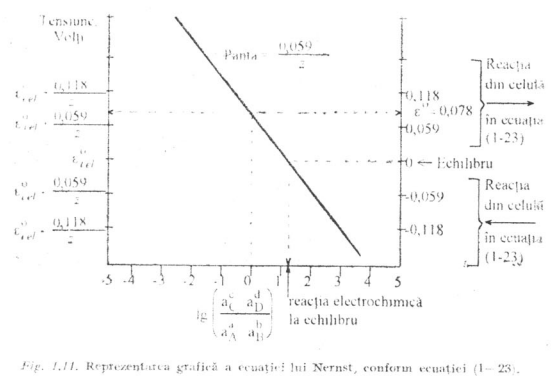


Fig. 1.11. Reprezentarea grafică a ecuației lui Nernst, conform ecuației (1–25).

prin urmare constanta de echilibru pentru o reacție chimică cu transfer eterogen de electroni poate fi calculată din valoarea lui $\varepsilon^{\circ}_{cel}$ a unei celule electrochimice potrivite. În felul acesta se poate determina pe cale electrochimică și valoarea constantei de disociere a electroliților slabi, în special pentru acizi și baze slabe.

Reconsiderând reacția generală exprimată prin ecuațiile (1—13)—(1—20) și variația energiei libere de reacție, se poate obține expresia de calcul a tensiunii unei celule electrochimice, folosind potențialele de electrod. Întrucât în tabelele care redau valorile potențialelor standard, ε°, ele sunt prezentate în termenii unei reacții de reducere (v. tab. 1.1.), este convenabil să se exprime variația energiei libere pentru reacția de oxidare în termenii unei reacții de reducere ($-\Delta G_{RD}$), care este de semn opus. Utilizând această convenție, se poate rescrie:

la catod: $aA + ze^- \Leftrightarrow cC$	ΔG_{AC}	(1—28)
la anod: $-(dD + ze^- \Leftrightarrow bB)$	ΔG_{BD}	(1—29)
Total: $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$	ΔG_{cel}	(1—30)

Variația energiei libere corespunzătoare reacției (1—30) va fi egală cu suma algebrică a variațiilor energiilor libere pentru reacțiile din cele două semicelule:

$$\Delta G_{cel} = \Delta G_{AC} + (-\Delta G_{BD}). \tag{1—31}$$

Substituind pe ΔG și împărțind relația (1—31) prin $-zF$, rezultă:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{AC} - \varepsilon_{BD}. \tag{1—32}$$

Deoarece electrodul care este considerat anod, prin convenție, este scris ca fiind semicelula din stânga din reprezentarea schematică cât și cea simbolică a unei celule electrochimice, ecuația (1—32) poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} \tag{1—33}$$

sau în termeni mai generali:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stânga}. \tag{1—34}$$

Ecuația (1—34) reprezintă convenția stabilită de IUPAC pentru calcularea tensiunilor de celulă. În această convenție semicelulele nu sunt identificate specific ca anod sau catod. Aceasta este o convenție avantajoasă prin aceea că identificarea corectă a anodului este, în general, necunoscută până ce rezultatele calculelor sunt cunoscute sau celula este constituită în realitate și tensiunea sa este măsurată. Astfel, efectuând calculul, ε_{cel} din $\varepsilon_{dreapta}$ și $\varepsilon_{stânga}$ pentru o reprezentare schematică sau simbolică a celulei este, în general, mai puțin probabil să se facă confuzie decât dacă se lucrează cu ε_{anod} și ε_{catod}, care pot fi recunoscute după ce rezultatele calculelor sunt cunoscute.

Tensiunea unei celule electrochimice poate fi calculată ușor dintr-un prim calcul al potențialului fiecărei semicelule, ambele scriindu-se în termenii unor reacții de reducere. De exemplu, expresiile corespunzătoare pentru $\varepsilon_{dreapta}$ și $\varepsilon_{stânga}$ pentru cazul general considerat în reacțiile (1—28)—(1—30), vor fi:

$$\varepsilon_{dreapta} = \varepsilon^{\circ}_{AC} - \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \frac{a^c_C}{a^a_A} \right\} \tag{1—35}$$

și

$$\varepsilon_{stânga} = \varepsilon^{0}_{BD} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a^{d}_{D}}{a^{b}_{B}} \right), \qquad (1-36)$$

unde ε^{0} este potențialul standard de electrod pentru fiecare semicelulă. Din moment ce $\varepsilon_{dreapta}$ și $\varepsilon_{stânga}$ sunt calculate, ecuația (1—34) este aplicabilă pentru calcularea tensiunii celulei, obținându-se ecuația (1—21).

Tabelul 1.1.

Potențialele standard de electrod, la 298 K

Electrodul	Reacția de electrod	ε^{0}, V
$Pt/F_2/F^-$	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,870
$Pt/H_2O_2/H^+$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,770
$Pt/MnO_4^-, Mn^{2+}$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,510
$Pt/Cl_2/Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,3595
$Pt/Tl^{3+}, Tl^+$	$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	+1,250
$Pt/Br_2/Br^-$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,065
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^+ = Ag$	+0,7991
$Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
$Pt/O_2/H_2O_2$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,682
$Pt/I_2/I^-$	$I^{3-} + 2e^- = 3I^-$	+0,536
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
$Pt/Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-$	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- + 2Hg$	+0,2676
$AgCl/Ag/Cl^-$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,2225
$Pt/Cu^{2+}, Cu^+$	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,153
$CuCl/Cu/Cl^-$	$CuCl + e^- = Cu + Cl^-$	+0,137
$AgBr/Ag/Br^-$	$AgBr + e^- = Ag + Br^-$	+0,0713
$Pt/H^+/H_2$	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,1260
$AgI/Ag/I^-$	$AgI + e^- = Ag + I^-$	−0,1518
$CuI/Cu/I^-$	$CuI + e^- = Cu + I^-$	−0,1852
$PbSO_4/Pb/SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	−0,3588
$Pt/Ti^{3+}, Ti^{2+}$	$Ti^{3+} + e^- = Ti^{2+}$	−0,3690
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,4030
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,4400
Cr^{4+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	−0,7740
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,7628
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	−1,1800
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,6620
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−1,9800
Na^+/Na	$Na^+ + e^- = Na$	−2,7142
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,8860
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	−2,9060
K^+/K	$K^+ + e^- = K$	−2,9252
Li^+/Li	$Li^+ + e^+ = Li$	−3,0450

Tensiunea unei celule electrochimice, atunci când se produce procesul de electroliză, este diminuată de rezistența opusă de celulă la trecerea curentului electric (transportul sarcinii electrice între cei doi electrozi prin

soluție). Electrolitul din soluție opune rezistență mișcării ionilor la producerea procesului de electroliză în celulă. Tensiunea mai mică este legată de rezistența soluției din celulă și de intensitatea curentului ce străbate celula, conform legii lui Ohm.

$$\varepsilon_{iR} = iR, \tag{1—37}$$

unde ε_{iR} reprezintă căderea de tensiune iR pe celulă, iar R este rezistența electrică a soluției din celulă. În aceste condiții, ecuația pentru ε_{cel} poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stânga} - iR. \tag{1—38}$$

Deoarece noțiunile termodinamice sunt aplicabile strict numai la echilibru, conceptul de *reversibilitate* este important în tratarea termodinamică a unui proces real. La urma urmei, conceptul de *echilibru* implică ideea că un proces poate evolua într-una din cele două direcții opuse de la starea de echilibru. Astfel, adjectivul *reversibil* este unul esențial. Din nefericire, el ia un anumit înțeles obligatoriu în literatura electrochimică și este necesar să se distingă trei termeni noi, și anume:

1. Reversibilitatea chimică. Considerând celula electrochimică:

$$Pt \mid H_2 \mid H^+, Cl^- \mid AgCl, Ag \tag{1—39}$$

experimental s-a observat că diferența de potențial dintre firul de argint și firul de platină are valoarea de $+0{,}2225$ V, când toate substanțele implicate se află în stare standard. În plus, firul de platină este electrodul negativ și, când cei doi electrozi sunt scurtcircuitați, se produce următoarea reacție:

$$H_2 + 2AgCl \rightarrow 2Ag + 2H^+ + 2Cl^- \tag{1—40}$$

Dacă, cu ajutorul unei surse electrice exterioare, se aplică celulei considerate o tensiune de semn contrar, curentul care va traversa celula electrochimică va avea sens invers, iar în celulă se va produce noua reacție chimică:

$$2Ag + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow H_2 + 2AgCl \tag{1—41}$$

Inversând sensul curentului electric prin celulă, va avea loc numai reacția inversă. Nu apare nici o reacție nouă și astfel celula electrochimică este denumită *reversibilă chimic*.

Pe de altă parte, sistemul constituit din celula:

$$Zn \mid H^+, SO_4^{2-} \mid Pt \tag{1—42}$$

nu este reversibil chimic. Electrodul de zinc este negativ în raport cu cel de platină și descărcarea va cauza în celulă producerea reacției:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \tag{1—43}$$

La suprafața electrodului din platină evoluează hidrogenul conform reacției:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow \tag{1—44}$$

Astfel, reacția netă din celulă este:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow H_2 + Zn^{2+} \qquad (1-45)$$

Prin aplicarea unei tensiuni de semn opus și mai mare în valoare numerică decât tensiunea de celulă, curentul electric traversează celula în sens invers, iar reacțiile observate vor fi:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ (la electrodul de zinc)} \qquad (1-46)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \text{ (la electrodul de Pt)} \qquad (1-47)$$

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \text{ (reacția netă)} \qquad (1-48)$$

Prin urmare, în această situație, pot avea loc reacții de electrod diferite ca și procese net diferite la inversarea sensului curentului; astfel, se spune că celula este *ireversibilă chimic*.

2. Reversibilitatea termodinamică. Un proces este reversibil termodinamic dacă o inversare infinitezimală a unei forțe motrice cauzează inversarea direcției procesului. Evident, acest lucru nu poate avea loc până când sistemul nu simte o forță motrice infinitezimală în orice moment. Astfel, în esență, trebuie să fie mereu în echilibru. O cale reversibilă între două stări ale sistemului este deci, una care leagă o serie de stări de echilibru. Traversarea sa necesită o durată de timp infinită. De notat că o celulă electrochimică care este ireversibilă chimic nu se poate comporta reversibil în sens termodinamic. O celulă reversibilă chimic poate sau nu să opereze într-un mod apropiat de reversibilitatea termodinamică.

3. Reversibilitatea practică. Întrucât toate procesele adevărate decurg ca procese finite, nu se pot desfășura cu o reversibilitate termodinamică strictă. În practică aceste procese pot fi efectuate astfel încât, ecuațiile termodinamice să se aplice cu orice acuratețe dorită. În aceste cazuri procesul poate fi considerat reversibil. Reversibilitatea practică nu este un termen absolut; ea include anumite atitudini sau așteptări ale unui observator față de un proces.

În electrochimie se apelează frecvent la ecuația lui Nernst pentru a furniza o legătură între potențialul de electrod, ε și concentrația participanților la procesul de electrod:

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (1-49)$$

Atunci când un proces de electrod urmează relația lui Nernst sau o ecuație derivată din ea, se spune, adesea, că reacția de electrod este reversibilă sau nernstiană. Dacă un proces pare sau nu reversibil, depinde de capacitatea de a distinge semnele dezechilibrului. În schimb capacitatea aceasta depinde de domeniul de timp al măsurărilor posibile, de viteza de modificare a forței motrice a procesului observat și viteza cu care sistemul poate restabili echilibrul. Dacă perturbația aplicată sistemului este destul de mică sau sistemul poate atinge echilibrul suficient de rapid comparativ cu timpul de măsurare, relațiile termodinamice se vor putea aplica. Un anumit sistem electrochimic se poate comporta reversibil într-un experiment și ireversibil în altul, dar de același gen, dacă condițiile experimentale au o gamă largă de varietate.

1.6. CINETICA REACȚIILOR DE ELECTROD

Atât reducerea cât și oxidarea unei specii chimice la suprafața unui electrod sunt însoțite de un transfer eterogen de electroni, deci, reacția de electrod este eterogenă deoarece transferul de electroni se produce la interfața dintre electrod și soluție (contact solid-lichid). Spre deosebire de aceasta, o reacție omogenă cu transfer de electroni implică soluții de reactanți (fază omogenă).

O caracteristică importantă a reacțiilor eterogene cu transfer de electroni este relația dintre *potențialul aplicat electrodului și viteza reacției de electrod*, care determină intensitatea curentului de electroliză. În cele ce urmează se va încerca să se găsească această relație, discutând procesele de electrod, mai întâi, numai din punctul de vedere al transferului efectiv al sarcinii electrice la interfața electrod-soluție, fie ignorând fenomenele transportului de masă între suprafața electrodului și interiorul soluției, fie considerând că viteza acestui transport este infinit, mare, deci că aceasta s-ar produce practic instantaneu (modelul simplificat al electrolizei).

1.6.1. Deducerea relației dintre intensitatea curentului de electroliză și constanta de viteză eterogenă

Se consideră [1, 8, 11, 25, 26] o reacție cu transfer de electroni reversibilă, reacție care se produce la suprafața unui electrod confecționat dintr-un metal inatacabil imersat într-o soluție care conține concentrații egale de Ox și Red notate C°_{Ox} și C°_{Red}:

$$Ox + ze^{-} \underset{k_{bh}}{\overset{k_{fh}}{\rightleftharpoons}} Red \qquad (1-50)$$

Așa cum s-a putut observa schematic și din figura 1.5 această reacție redox se produce la interfața dintre un electrod care furnizează sau acceptă electroni și soluția în care speciile chimice care constituie cuplul redox (1—50) sunt dizolvate. Este important să se înțeleagă faptul că speciile Ox și Red pot fi la suprafața electrodului sau în interiorul soluției la câțiva Å de acesta în vederea participării la reacția redox de pe suprafața electrodului. Oricare specie Ox sau Red care se află la o anumită distanță de suprafața electrodului va trebui să fie transportată mai întâi la suprafața electrodului și apoi va putea suferi reacția.

Discuția din această secțiune se bazează pe presupunerea că concentrațiile speciilor Ox și Red sunt omogene în toată masa soluției și, în consecință, nu sunt alterate de reacția redox ce se produce pe suprafața electrodului. Cu toate acestea, pentru a accentua natura reacției de la suprafață și a pregăti discutarea ulterioară a tehnicilor electrochimice în care concentrațiile sunt neomogene, vor fi utilizate notațiile C^{s}_{Ox} și C^{s}_{Red} spre a desemna concentrațiile la suprafața electrodului ale speciilor Ox și Red.

Ecuația echilibrului (1—50) a fost scrisă încât viteza reacției directe (forward), aceasta fiind reacție de reducere a speciei Ox la Red, să fie dependentă de constanta de viteză eterogenă, k_{fh} și de concentrația speciei Ox la suprafața electrodului, C_{Ox}:

$$\text{viteza reacției directe (forward)} = v_f = k_{fh} C^s_{Ox} \tag{1—51}$$

în timp ce viteza reacției inverse (backward), care este oxidarea speciei Red la Ox, este dependentă de constanta de viteză eterogenă a reacției inverse, k_{bh} și de concentrația speciei Red, C^s_{Red}:

$$\text{viteza reacției inverse (backward)} = v_b = k_{bh} C^s_{Red} \tag{1—52}$$

Dacă reacția directă este dominantă, adică $v_f > v_b$, atunci viteza de formare a speciei Red din specia Ox este dată de diferența dintre viteza reacției directe și cea a reacției inverse și este egală cu viteza de diminuare a concentrației speciei Ox, adică:

$$\frac{dv_{Red}}{dt} = v_f - v_b = -\frac{dv_{Ox}}{dt} = v_{netă} \tag{1—53}$$

unde: v reprezintă viteza netă de reacție; $\frac{dv_{Ox,\,Red}}{dt}$ — viteza de conversie per unitatea de suprafață; C^s_{Ox}, C^s_{Red} — concentrațiile speciilor electroactive la suprafață.

Este important de precizat faptul că în electrochimie viteza de conversie a Ox în Red pe cale eterogenă și invers, depinde de mărimea ariei suprafeței active a electrodului. În consecință, viteza de conversie trebuie să se exprime în termenii: moli de material convertit pe unitatea de timp și unitatea de arie, deci, $mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$. Ca atare C^s se exprimă în $mol \cdot cm^{-3}$ și nu în $mol \cdot L^{-1}$, iar k_h în unități $cm \cdot s^{-1}$.

Din cele prezentate reiese că o reacție electrochimică se desfășoară într-un sistem eterogen în care: suprafața electrodului reprezintă dimensiunea caracteristică a sistemului; viteza reacției electrochimice depinde de concentrația reactantului în imediata vecinătate a electrodului, C^s, care, în general, este diferită de concentrația reactantului în masa soluției, C^v.

Viteza netă de conversie a speciei Ox în Red va fi deci:

$$v_{netă} = k_{fh} C_{Ox} - k_{bh} C^s_{Red}. \tag{1—54}$$

La echilibru, viteza netă de conversie este zero, ca urmare:

$$\frac{k_{fh}}{k_{bh}} = K = \frac{C_{Red}}{C_{Ox}}. \tag{1—55}$$

Teoria cinetică prezice deci un raport constant al concentrațiilor la echilibru, întocmai cum prevede și termodinamica. Un astfel de acord este cerut de orice teorie cinetică. În limita echilibrului, ecuațiile cinetice trebuie să treacă în relații de formă termodinamică, altfel imaginea cinetică nu poate fi exactă. Cinetica descrie fluxul de masă prin sistem, incluzând atât *apropierea* de echilibru, cât și *menținerea dinamică* a acelor stări,

Termodinamica descrie doar echilibrul. Înțelegerea unui sistem nu este chiar la un nivel neterminat, în afară de cazul în care aspectul cinetic și cel termodinamic sunt în acord cu proprietățile stării de echilibru.

Pe de altă parte, termodinamica nu poate prezice nimic despre mecanismul necesar menținerii echilibrului, în timp ce cinetica descrie cantitativ această balanță complicată. În exemplele de mai sus, echilibrul caracterizează vitezele nenule de conversie a Ox în Red (și invers), dar aceste viteze sunt egale și de sens contrar. Uneori acestea sunt denumite *viteze de schimb*, v_0 ale reacției, adică:

$$v^0 = k_{fh}(C_{Ox})_{eq} = k_{bh}(C_{Red})_{eq}. \qquad (1-56)$$

Reluând, *viteza netă de conversie* a Ox și Red determină intensitatea curentului electric care este măsurat la electrod (intensitatea curentului electrolitic). Pentru a scoate în evidență semnificația cinetică a intensității curentului de electroliză, este necesar să se dovedească relația dintre aceasta și viteza de reacție eterogenă. În acest scop, se va nota cu Q cantitatea de electricitate care traversează celula electrochimică, deci interfața electrod-soluție, într-un anumit interval de timp, astfel:

$$Q = \int_0^t i\,dt, \qquad (1-57)$$

unitatea de măsură pentru sarcina electrică fiind coulombul, C.

În chimia electroanalitică însă, este adesea important să se exprime cantitatea de electricitate ce parcurge o celulă electrochimică în funcție de cantitatea de material care a suferit electroliza. Astfel, legea lui Faraday prevede că:

$$Q = \nu z F, \qquad (1-58)$$

unde: F este constanta lui Faraday ($F = 96\,485$ C · mol^{-1}); ν — numărul de moli de substanță care a suferit procesul de electroliză; z — numărul de electroni implicați în reacția de electrod (z poate fi considerat ca un parametru dimensional care definește stoechiometria electronică a reacției).

Diferențiind ecuațiile (1—57) și (1—58) rezultă că:

$$i = \frac{dQ}{dt} = zF\frac{d\nu}{dt} = zFv_{netă}, \qquad (1-59)$$

ecuație care scoate în evidență relația directă între viteza cu care cantitatea de electricitate este transportată prin interfața electrod-soluție (dQ/dt) și cât de repede se realizează transformarea chimică la această interfață ($d\nu/dt$).

În cinetica reacțiilor de electrod, viteza reacției electrochimice se exprimă, mai ales, sub forma densității de curent electric, i/A, condiții în care relația (1—59) va fi scrisă sub forma:

$$i = zFA\frac{dv_{Ox}}{dt} = -zFA\frac{dv_{Red}}{dt}. \qquad (1-60)$$

Rezultă deci, că viteza de conversie a Ox în Red determină intensitatea curentului ce traversează interfața electrod-soluție, pentru un electrod cu suprafața A.

Combinând ecuațiile (1—54) și (1—59) rezultă expresia:

$$i = zFA(k_{fh}C^s_{Ox} - k_{bh}C^s_{Red}). \qquad (1-61)$$

care descrie intensitatea curentului când $k_{fh}C^s_{Ox} = k_{bh}C^s_{Red}$; intensitatea curentului net de electroliză este zero și în aceste condiții sistemul electrochimic se află la echilibru. Atunci când $k_{fh}C^s_{Ox} < k_{bh}C^s_{Red}$, intensitatea curentului este negativă (curent anodic, i_a, electrodul fiind anod), lucru care dovedește că predomină reacția de oxidare a Red la Ox, iar atunci când $k_{fh}C^s_{Ox} > k_{bh}C^s_{Red}$, intensitatea curentului obținut este pozitivă (curent catodic, i_c, electrodul fiind catod), lucru care dovedește că predomină reacția de reducere. Astfel, pentru reacția redox reversibilă considerată (1—50), aceste considerații pot fi reprezentate prin intermediul figurii 1.12. și al ecuațiilor care urmează. Când electrodul este polarizat negativ (catod), echilibrul (1—50) este deplasat către dreapta, predominând reacția de reducere a speciei Ox:

$$Ox + ze^- \rightarrow Red \qquad (1-62)$$

și

$$i = +zFAv_c, \qquad (1-63)$$

ar când electrodul este pozitiv (anod), echilibrul (1—62) este deplasat spre stânga, predominând reacția de oxidare a speciei Red:

$$Ox \rightarrow Red - ze^- \qquad (1-64)$$

și

$$i = -zFAv_a, \qquad (1-65)$$

La echilibru, intensitatea curentului net de electroliză va fi nul ($i = 0$) iar $i_c = -i_a = i_0$, i_0 fiind intensitatea curentului de schimb.

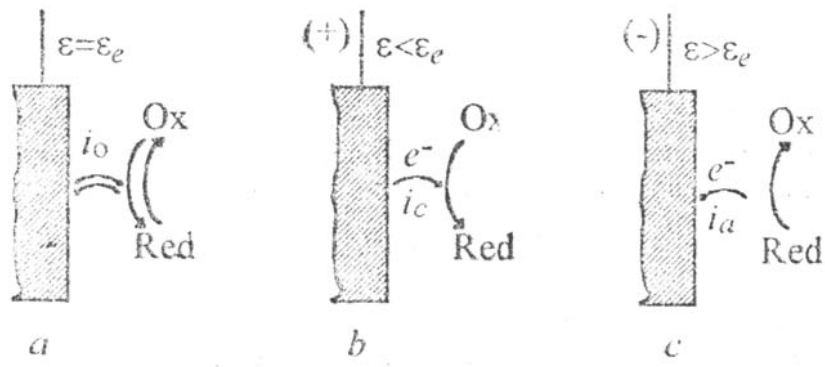


Fig. 1.12. Reprezentarea schematică a curenților catodic, i_c și anodic, i_a schimbați la suprafața unui electrod: *a* — reacția la echilibru; *b* — predomină reacția de reducere; *c* — predomină reacția de oxidare.

1.6.2. Dependența constantelor de viteză eterogenă de potențialul de electrod

Este știut că o cheie a descifrării cineticii unei reacții de electrod o constituie găsirea dependenței constantelor de viteză eterogenă, k_{fh} și k_{bh} de potențialul aplicat electrodului la suprafața căruia urmează să se desfășoare reacția cu transfer de electroni.

Este, de asemenea, un fapt obișnuit că majoritatea constantelor de viteză ale reacțiilor care se produc în soluție (fază omogenă) variază cu temperatura într-o modalitate comună: aproape totdeauna, ln k variază liniar cu $1/T$. Arrhenius a fost primul care a recunoscut genialitatea acestei comportări și a propus ca, constantele de viteză să fie exprimate sub forma:

$$k = Ae^{-E_A/RT}, \qquad (1-66)$$

unde: E_A are dimensiunea unei energii. Întrucât factorul exponențial este puternic reminiscent la probabilitatea utilizării energiei termice pentru a învinge o barieră de energie de mărime E_A, parametrul este cunoscut ca *energie de activare*. Coeficientul A este cunoscut, în general, ca *factorul A* sau ca *factor de frecvență*. Ultima denumire derivă de la interpretarea bazată pe bariera de energie. Dacă expresia exponențială stabilește probabilitatea de a învinge bariera, A trebuie să redea frecvența încercărilor de a o învinge. În mod uzual, aceste idei par a fi simplificări, dar ele poartă esența adevărului și sunt utile pentru formarea unei imagini mentale a modurilor în care se produc reacțiile.

Ideea energiei de activare a condus la reprezentarea căii de desfășurare a unei reacții în termenii unei *energii potențiale* în funcție de o *coordonată de reacție*.

Într-un proces simplu unimolecular, de exemplu izomerizarea *cis-trans* a stilbenului, coordonata de reacție poate fi ușor de recunoscut într-un parametru molecular, asemenea unghiului de rotație în jurul legăturii centrale a stilbenului. În general, coordonata de reacție trebuie să exprime progresul (avansarea) de-a lungul unei căi complexe favorizate pe suprafața multidimensională ce descrie energia potențială ca o funcție de toate coordonatele independente de poziție în sistem. O zonă din această suprafață corespunde configurației denumite „reactant", iar alta corespunde structurii „produs". Ambele trebuie să ocupe minime pe suprafața energiei, deoarece sunt singurele aranjamente cu un timp de viață semnificativ. Chiar dacă sunt posibile și alte configurații, ele trebuie să se situeze la energii mai mari și le lipsește energia minimă necesară stabilității.

Pentru ca o reacție să se producă, coordonatele de reacție trebuie să se modifice de la cele ale reactanților la cele ale produșilor. Deoarece calea de-a lungul coordonatei de reacție leagă două minime, ea trebuie să crească, să treacă un maxim și apoi să scadă în zona produșilor. Foarte des, înălțimile maximului dintre cele două văi sunt identificate cu energiile de activare, $E_{A,f}$ și $E_{A,b}$ pentru reacția directă și inversă.

În altă notație se poate exprima ideea că E_A este modificarea energiei interne în trecerea de la un minim la un maxim, care este denumită *starea de tranziție* sau *complexul activat* și va fi notată ΔE^*. Entalpia de activare ΔH^*, va fi atunci egală cu $\Delta E^* + \Delta(pV)^*$, dar $\Delta(pV)$ este, de obicei, neglijabil într-o fază de reacție considerată, și deci $\Delta H^* \approx \Delta E^*$. Astfel, ecuația lui Arrhenius poate fi reformulată ca:

$$k = Ae^{-\Delta H^*/RT}. \qquad (1-67)$$

Pe de altă parte având în vedere faptul că coeficientul A este dat de produsul $A'e^{-\Delta S^*/RT}$, deoarece termenul exponențial implică entropia de activare standard, ΔS^*, care este o constantă adimensională, atunci:

$$k = A'e^{-(\Delta H^* - T\Delta S^*)/RT} \qquad (1-68)$$

sau

$$k' = A' e^{-\Delta G^*/RT}, \qquad (1-69)$$

unde ΔG^* este energia liberă standard de activare. Relația (1—67) este, în realitate, o formă echivalentă a ecuației Arrhenius (1—66) care, ea însăși, este o generalizare empirică a realității. Ecuațiile (1—67) și (1—69) sunt derivate din ecuația (1—66), prin integrarea pe care o aplicăm constantei fenomenologice E_A. Nimic din ce s-a prezentat până aici nu depinde de o teorie cinetică specifică.

Numeroase teorii cinetice au fost construite pentru a permite o înțelegere mai bună a factorilor care controlează vitezele de reacție și prima sarcină a acestor teorii este să prevadă pe A și E_A pentru sisteme chimice specifice în termeni de proprietăți moleculare cantitative. O teorie generală importantă care, de asemenea, este adoptată pentru cinetica reacțiilor de electrod este *teoria complexului activat*, care este cunoscută, de asemenea, și sub denumirea de *teoria vitezei absolute* sau *teoria stării de tranziție*.

Ideea centrală a acestei abordări este că reacțiile continuă direct o bună definire a complexului activat, așa cum este prezentat în figura 1.13. Modificarea energiei libere standard în drumul de la reactanți la complex este ΔG^*, ținând cont că complexul este ridicat energetic față de produși prin $\Delta G_0{}^*$.

Se ia în considerație sistemul redox descris de ecuația (1—50) în care două substanțe Ox și Red sunt legate printr-o reacție unimoleculară. În primul rând ne vom concentra atenția asupra condițiilor speciale în care sistemul total — Ox, Red și toate celelalte configurații — sunt în echilibru termic. Pentru această situație concentrația complexului poate fi calculată din energia liberă de activare, în următoarele două moduri:

$$\frac{[\text{Complex}]}{[\text{Ox}]} = e^{-\Delta G_f^*/RT}, \qquad (1-70)$$

$$\frac{[\text{Complex}]}{[\text{Red}]} = e^{-\Delta G_b^*/RT}. \qquad (1-71)$$

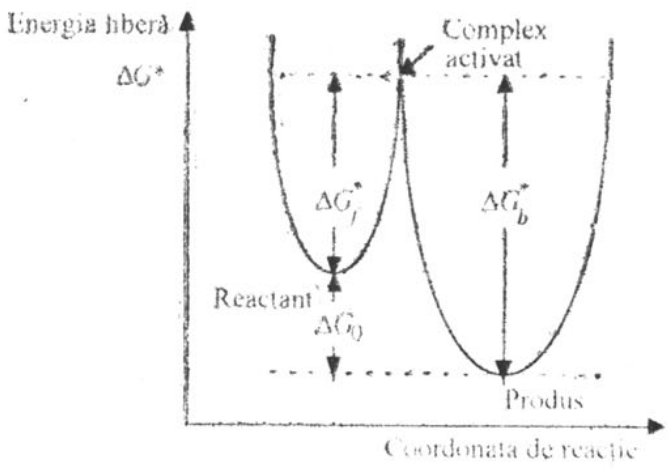


Fig. 1.13. Modificările energiei libere pe durata unei reacții. Complexul activat posedă energia liberă maximă.

Acest complex evoluează între speciile Ox și Red cu o viteză de combinare constantă, k' și ele pot fi divizate în patru fracțiuni: a — aceea creată din Ox specia inversă acesteia, $f_{Ox,\,Ox}$; b — aceea creată din Ox și descompunerea Red, $f_{Ox,\,Red}$; c — cea creată din Red și descompunerea lui Ox, $f_{Red,\,Ox}$ și d — cea provenită din Red, $f_{Red,\,Red}$. Astfel, viteza netă de transformare a Ox în Red este:

$$k_f[\mathrm{Ox}] = f_{Ox,\,Red}k'\ [\mathrm{Complex}] \qquad (1-72)$$

și viteza netă de transformare a Red în Ox este:

$$k_b[\mathrm{Red}] = f_{Red,\,Ox}k'\ [\mathrm{Complex}]. \qquad (1-73)$$

Deoarece la echilibru se poate scrie $k_f[\mathrm{Ox}] = k_b[\mathrm{Red}]$, $f_{Ox,\,Red}$ și $f_{Red,\,Ox}$ trebuie să fie același. În versiunea simplă a teoriei, ambele sunt considerate a avea valoarea 1/2. Această presupunere implică faptul că $f_{Ox,\,Ox} = f_{Red,\,Red} \cong 0$; astfel complexul nu este considerat ca revenind la starea sursă. În schimb, numai sistemul ajuns la starea activată este transmis în produsul din sursa opusă. Într-o versiune mai flexibilă, fracțiunile $f_{Red,\,Ox}$ sunt egale cu $K/2$ unde K, *coeficientul de transmisie*, poate lua valori de la 0 la 1.

Substituind din ecuațiile (1—70) și (1—71) concentrațiile în ecuațiile (1—72) și (1—73) se obțin constantele de viteză:

$$k_f = \frac{Kk'}{2} e^{-\Delta G_f^*/RT}, \qquad (1-74)$$

$$k_b = \frac{Kk'}{2} e^{-\Delta G_b^*/RT}. \qquad (1-75)$$

Mecanica statistică poate fi utilizată pentru a prevedea termenul $Kk'/2$, iar din punct de vedere cantitativ, el depinde de energia complexului activat. Pentru un caz simplu, k' poate avea valoarea $2kT/h$, unde k și h sunt constantele lui Boltzman și, respectiv, Planck.

Astfel, constantele de viteză redate de ecuațiile (1—74) și (1—75) pot fi exprimate sub forma:

$$k = K\frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT}, \qquad (1-76)$$

care este ecuația cea mai frecvent dată pentru prevederea constantelor de viteză prin teoria complexului activat.

Revenind la constantele de viteză eterogenă k_{fh} și k_{bh} și la dependența lor de potențialul aplicat electrodului, descifrarea procesului de electrod poate fi realizată luând în considerare variația energiei libere care însoțește o reacție cu transfer eterogen de electroni. În acest sens, în figura 1.14. sunt prezentate curbele de variație a energiei libere în funcție de coordonata de reacție pentru o reacție redox în două situații. Prima situație (fig. 1.14, *a*) reprezintă starea de echilibru electrochimic între speciile Ox și Red. Curbele O și R reprezintă variația energiei potențiale pentru speciile Ox și Red. Pentru ca specia Ox să reacționeze cu un electron spre a forma specia Red, este necesar ca energia sa liberă să depășească bariera energiei libere de activare ΔG_f^*, care reprezintă energia liberă necesară pentru a converti un mol de reactant la starea activată a reacției. Pentru reacția inversă, care este aceea de conversie a speciei Red

în Ox, trebuie depășită bariera energiei libere de activare ΔG_b^*. La echilibru $\Delta G_f^* = \Delta G_b^* = \Delta G_0^*$, așa cum se observă și din figura 1.14, *a* și probabilitatea de transfer a electronului este aceeași în fiecare sens, presupunând că $C_{Ox}^s = C_{Red}^s$. În consecință $i_c + i_a = 0$, deci practic un curent net de electroliză nu este observat. Deși nu se observă un curent de electroliză, este important să se aibă în vedere că reacția directă și reacția inversă se produc, dar cu viteze identice. Intensitatea curentului de schimb, i_0, în această situație, este o măsură a schimbului de electroni care se produce la echilibru, unde $i_0 = i_c = -i_a$. Vitezele reacțiilor directă și inversă sunt determinate de mărimea barierei energiei libere de activare în proporție de exp $[-\Delta G^*/RT]$, conform relației (1—76). Astfel intensitatea curentului va crește când ΔG^* scade.

Aplicarea unui potențial electrodului de lucru modifică constantele de viteză eterogenă prin modificarea energiei electrodului din electrod. Modificarea potențialului electrodului către valori mai negative față de potențialul de echilibru, conduce la creșterea energiei electronului ; crește astfel k_{fh} și scade k_{bh}. Un potențial mai pozitiv decât potențialul de echilibru produce un efect invers. De fapt, aplicarea unui potențial $\varepsilon \neq \varepsilon_e$ electrodului modifică ΔG_f^* și ΔG_b^* prin deplasarea curbelor energiei potențiale pe verticală (fig. 1.14.).

Dacă se presupune că potențialul electrodului este fixat la o valoare care este mai negativă decât potențialul de echilibru, atunci aplicarea unui potențial extern modifică coordonatele de reacție la o barieră de energie liberă de activare ΔG_f^* mai mică pentru conversia Ox în Red și crește bariera ΔG_b^* pentru reacția inversă. Dacă mărimea modificării potențialului este $\varepsilon - \varepsilon_e$, energia liberă de activare a sistemului este modificată cu cantitatea $-zF(\varepsilon - \varepsilon_e)$. În parte, această modificare a energiei rezultate se

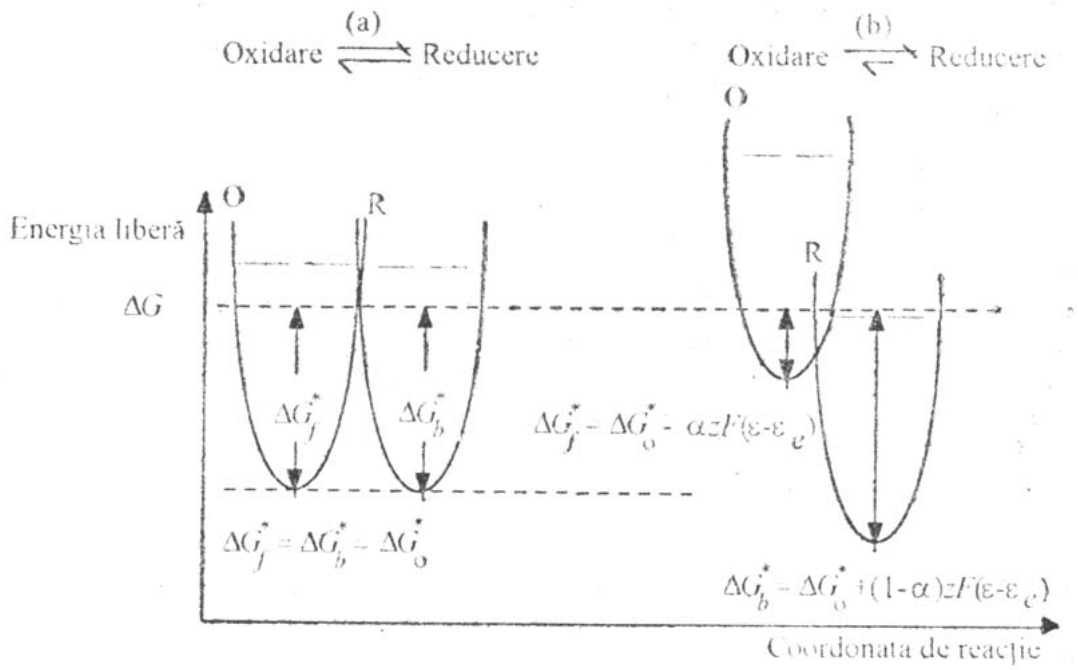


Fig. 1.14. Reprezentarea grafică a variației energiei libere de reacție în funcție de coordonata de reacție, pentru o reacție cu transfer eterogen de electroni: *a* — la echilibru; *b* — reducere netă.

regăsește în descreșterea barierei libere de activare pentru reacția de reducere (reacția directă):

$$\Delta G_f^* = \Delta G_0^* - \alpha z F(\varepsilon - \varepsilon_e), \tag{1—77}$$

cât și în creșterea barierei energiei libere de activare pentru reacția de oxidare (reacția inversă):

$$\Delta G_b^* = \Delta G_0^* + (1 - \alpha) z F(\varepsilon - \varepsilon_e). \tag{1—78}$$

Astfel, se poate observa că bariera energiei libere de activare pentru reacțiile directă și inversă conține un *termen electrochimic* $\alpha z F(\varepsilon - \varepsilon_e)$, respectiv $(1 - \alpha) z F(\varepsilon - \varepsilon_e)$, care poate fi variat prin simpla modificare a potențialului ε aplicat electrodului de lucru, de cea a potențialului de echilibru, ε_e.

Mărimea α poartă denumirea de *coeficient al transferului de sarcină electrică* și reprezintă fracțiunea din energia electrică aplicată din exterior prin intermediul electrodului, care acționează în sensul creșterii înălțimii barierei energiei libere de activare pentru reacția directă, iar $(1 - \alpha)$ reprezintă fracțiunea din energia electrică care acționează în sensul creșterii înălțimii barierei pentru reacția inversă. Pe de altă parte, coeficientul transferului de sarcină, α reprezintă și o măsură a barierei energiei libere de activare, dar și a simetriei curbelor de variați a energiei potențiale în punctul lor de intersecție (fig. 1.15.)

O barieră de energie simetrică trebuie să aibă pante egale și opuse ale curbelor energiei potențiale în punctul lor de intersecție și α trebuie să aibă valoarea 0,5. Valorile lui α sunt cuprinse între 0 și 1; pentru sisteme reale valorile α sunt cuprinse în intervalul 0,3 la 0,7.

Efectul modificării potențialului aplicat electrodului asupra vitezei transferului de sarcină, respectiv asupra constantelor de viteză, poate fi exprimat în termenii unor ecuații de forma (1—76), după cum urmează:

$$k_{fh} = k^0 \exp[-\alpha z F(\varepsilon - \varepsilon_e)/RT] \tag{1—79}$$

și respectiv:

$$k_{bh} = k^0 \exp[(1 - \alpha) z F(\varepsilon - \varepsilon_e)/RT], \tag{1—80}$$

unde k^0 reprezintă constanta de viteză eterogenă standard, care reprezintă de fapt k_{fh} și k_{bh}, la $\varepsilon = \varepsilon_e$, când $C^s_{Ox} = C^s_{Red}$.

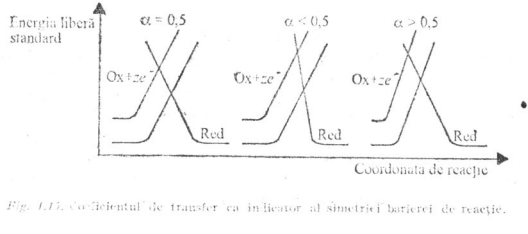


Fig. 1.15. Coeficientul de transfer ca indicator al simetriei barierei de reacție.

Ecuațiile (1—79) și (1—80) scot în evidență clar relația dintre potențialul aplicat electrodului de lucru și vitezele reacțiilor cu transfer eterogen de electroni care se produc la interfața electrod-soluție.

Din cele de mai sus rezultă că potențialul aplicat electrodului de lucru, respectiv diferența de potențial aplicată între electrodul de lucru și electrodul de referință ai unei celule electrolitice cu doi electrozi, cauzează producerea electrolizei, deci funcționează ca *semnal de excitare a sistemului electrochimic*. Deoarece potențialul semicelulei ce constituie electrodul de referință este constant, potențialul semicelulei ce constituie electrodul de lucru este forțat să preia valoarea potențialului aplicat în raport cu semicelula electrod de referință.

O bună înțelegere a principiilor teoretice ale tehnicilor voltametrice se bazează pe cunoașterea relațiilor dintre potențialul aplicat unui electrod de lucru și concentrația speciilor electroactive de la suprafața electrodului.

Considerând un electrod metalic (Pt, Au) de forma unei plăcuțe, care este imersat într-o soluție ce conține concentrații egale din speciile Ox și Red, specia Ox poate fi redusă la Red și respectiv Red poate fi oxidat la Ox prin intermediul unei reacții reversibile de tipul echilibrului (1—50). Din date termodinamice s-a găsit că ecuația fundamentală care leagă potențialul aplicat electrodului indicator, ε, și concentrațiile speciilor electroactive de la suprafața electrodului, C^s_{Ox} și C^s_{Red}, este ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ox/Red} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C^s_{Red}}{C^s_{Ox}} \right). \qquad (1—81)$$

Așa cum s-a arătat anterior, celula electrolitică oferă în orice moment o tensiune, ε_{cel}, care reflectă raportul concentrațiilor la suprafața electrodului C^s_{Red}/C^s_{Ox}. Dacă printr-o anumită modalitate externă, potențialul electrodului este forțat la o valoare diferită de cea de echilibru, atunci raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} trebuie să se modifice la noua valoare dictată de ecuația lui Nernst. De exemplu, dacă potențialul este modificat la o valoare mai negativă decât ε_e, raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} trebuie să crească, acesta fiind supraunitar. Sistemul electrochimic realizează acest lucru prin convertirea unei cantități corespunzătoare de Ox în Red prin reducerea electrochimică, așa cum indică ecuația (1—81). Pe de altă parte dacă potențialul este modificat către o valoare mai pozitivă, raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} trebuie să scadă, lucru care se realizează prin convertirea unei cantități potrivite de Red în Ox prin oxidare electrochimică.

Figura 1.16. ilustrează modul în care se modifică valoarea raportului C^s_{Red}/C^s_{Ox}, când este modificat potențialul electrodului de lucru la 25°C. De notat că concentrațiile la suprafața electrodului de lucru pot fi modificate esențial în Ox (atunci când $C^s_{Red}/C^s_{Ox} = 1/1\,000$) prin modificarea lui ε către valori suficient de negative față de ε_e. Această modificare de 10^6 ori a raportului concentrațiilor speciilor electroactive C^s_{Red}/C^s_{Ox} la suprafața electrodului este realizată printr-o modificare de 354 mV a potențialului electrodului de lucru, pentru un cuplu redox care schimbă $z = 1$ electroni. Făcând pe $\varepsilon = \varepsilon_e$, se forțează ca concentrațiile speciilor Ox și Red la suprafața electrodului să redevină egale, adică $C^s_{Red}/C^s_{Ox} = 1/1$.

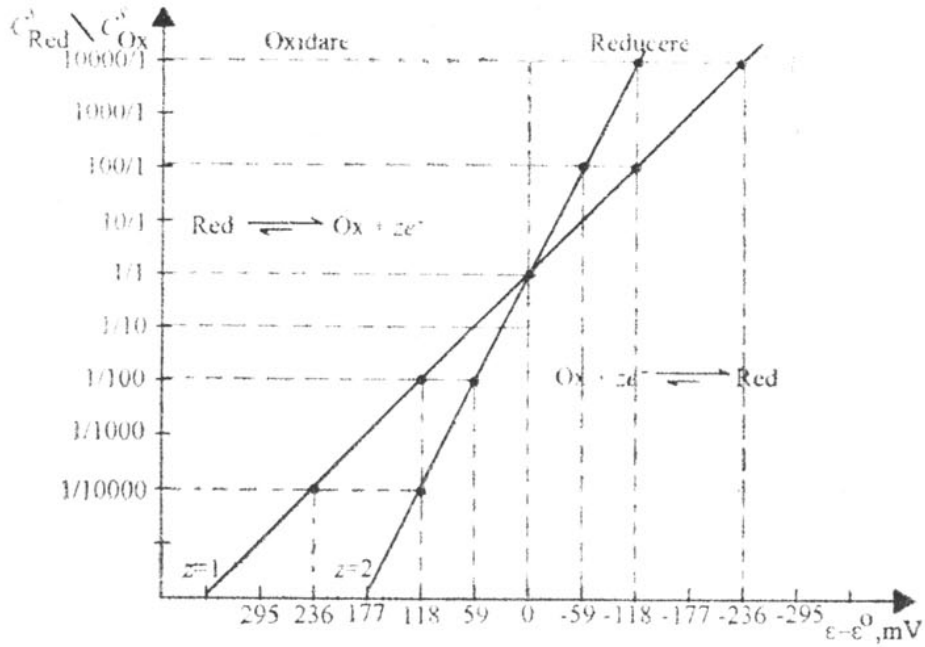


Fig. 1.16. Relația grafică între potențialul aplicat electrodului, ε și valoarea raportului C^s_{Red}/C^s_{Ox}, așa cum reiese din ecuația lui Nernst (1—81), pentru $z = 1$ și $z = 2$, la 25°C.

1.6.3. Relația între intensitatea curentului de electroliză și potențialul aplicat electrodului

Pe fondul celor stabilite anterior, este posibil să se obțină relația între intensitatea curentului de electroliză și potențialul electrodului de lucru. Pe baza unor studii de dinamică interfacială realizate pe o serie de sisteme electrochimice, în anul 1905, Tafel a arătat că intensitatea curentului este legată exponențial de supratensiunea η (supratensiunea reprezintă diferența dintre potențialul aplicat electrodului și potențialul de echilibru, deci $\eta = \varepsilon - \varepsilon_e$), printr-o relație de forma:

$$i = ae^{\frac{\eta}{b}} \qquad (1—82)$$

sau așa cum a redat-o și Tafel:

$$\eta = a + b \ln i. \qquad (1—83)$$

Un model de succes al cineticii de electrod trebuie să explice valabilitatea ecuației (1—83), care este cunoscută sub denumirea de *ecuația Tafel.*

Revenind la echilibrul (1—50) și considerând că acesta poate evalua în sens direct (forward) și în sens invers (backward), așa cum s-a presupus anterior, componenta directă decurge cu viteza v_f, care trebuie să fie proporțională cu concentrația Ox la suprafața electrodului. Vom exprima concentrația la o anumită distanță x de suprafața electrodului și la momentul de timp t de la începutul electrolizei prin $C_{Ox}(x, t)$, iar concentrația

la suprafața electrodului prin $C_{Ox}(0, t)$. Constanta de proporționalitate dintre viteza reacției directe și $C_{Ox}(0, t)$ este constanta de viteză k_{fh}:

$$v_f = k_{fh} C_{Ox}(0, t) = \frac{i_c}{zFA}. \qquad (1-84)$$

Deoarece reacția directă este o reducere, curentul este catodic și intensitatea sa este proporțională cu v_f. De asemenea, pentru reacția inversă vom avea:

$$v_b = k_{bh} C_{Red}(0, t) = \frac{i_a}{zFA}, \qquad (1-85)$$

unde i_a este intensitatea curentului anodic. Viteza netă de reacție va fi:

$$v_{netă} = v_f - v_b = k_{fh} C_{Ox}(0, t) - k_{bh} C_{Red}(0, t) = \frac{i}{zFA} \qquad (1-86)$$

și deci:

$$i = i_c + i_a = zFA\,[k_{fh} C_{Ox}(0, t) - k_{bh} C_{Red}(0, t)]. \qquad (1-87)$$

Pentru reacțiile eterogene de electrod, în care diferența de potențial dintre electrozi poate fi controlată, se poate prevedea modul precis în care k_{fh} și k_{bh} depind de ea. Anterior a fost introdusă intuitiv această problemă, arătându-se că:

$$k_{fh} = k^0 \exp\,[-\alpha z f(\varepsilon - \varepsilon_e)] \qquad (1-88)$$

și

$$k_{bh} = k^0 \exp\,[(1 - \alpha) z f(\varepsilon - \varepsilon_e)], \qquad (1-89)$$

unde $f = F/RT$, iar k^0 și α — parametrii ajustabili denumiți *constanta de viteză standard* și, respectiv, *coeficientul transferului de sarcină*. Aceste rezultate și interferențe derivate de la acestea sunt cunoscute, în general, ca *formularea Butler-Volmer* a cineticii reacțiilor de electrod, în onoarea pionierilor care și-au adus contribuții în acest domeniu.

Luând în considerație ecuația (1—87) se poate observa că intensitatea curentului net de electroliză este suma algebrică dintre intensitatea curentului catodic și intensitatea curentului anodic, unde:

$$i_c = zFAC_{Ox}(0, t) k_{fh} \qquad (1-90)$$

și

$$i_a = -zFAC_{Red}(0, t) k_{bh}. \qquad (1-91)$$

Acești curenți individuali pot fi legați de potențialul aplicat electrodului prin intermediul constantelor de viteză eterogenă k_{fh} și k_{bh}, descrise de ecuațiile (1—88) și (1—89) obținându-se astfel:

$$i_c = zFAC_{Ox}(0, t) k^0 \exp\,[-\alpha z f(\varepsilon - \varepsilon_e)] \qquad (1-92)$$

și

$$i_a = -zFAC_{Red}(0, t) k^0 \exp\,[(1 - \alpha) z f(\varepsilon - \varepsilon_e)]. \qquad (1-93)$$

La un anumit potențial ε, aplicat electrodului de lucru, intensitatea curentului de electroliză, i, este suma algebrică a doi curenți opuși, descris de ecuația (1—94):

$$i = i_c + i_a = zFAk^0\{C_{Ox}(0, t)\exp[-\alpha zf(\varepsilon - \varepsilon_e)] - C_{Red}(0, t)\exp[(1-\alpha)zf(\varepsilon - \varepsilon_e)]\}, \quad (1-94)$$

care este o ecuație fundamentală ce leagă intensitatea curentului de electroliză de potențialul aplicat electrodului prin intermediul constantelor de viteză eterogenă k_{fh} și k_{bh}, cunoscută sub denumirea de *ecuația explicită Butler-Volmer*. De notat că intensitatea curentului net depinde atât de potențialul de operare, cât și de concentrația la suprafața electrodului a fiecăreia dintre formele cuplului redox. Comportarea curenților i_a și i_c ca funcții de potențialul ε aplicat electrodului de lucru, descris de ecuațiile (1—92) și (1—93), este prezentată în figura 1.17. pentru două situații limită, situații ce caracterizează abilitatea sistemelor electrochimice de a transfera sarcina electrică la interfața electrod-soluție, prin intermediul valorilor constantei de viteză standard k^0, alături de valoarea intensității curentului de schimb. Valorile lui k^0 cuprinse în domeniul 1—50 $cm \cdot s^{-1}$ corespund *reacțiilor de electrod foarte rapide*, iar cele de ordinul 10^{-9} $cm \cdot s^{-1}$ *corespund reacțiilor foarte lente*. Domeniul de valori ale intensității i_0 este de la câțiva picoamperi/cm^2 până la câțiva miliamperi/cm^2.

Cineticile de reacții rapide sunt asociate, în general, cu reacții redox foarte simple, care implică numai modificarea solvatării, în timp ce cineticile lente sunt asociate, în general, cu reacții care implică modificări structurale majore sau reacții care decurg în mai multe etape.

Sistemele redox care sunt caracterizate de reacții eterogene sau rapide cu transfer de electroni sunt denumite *sisteme electrochimice reversibile*, în timp ce sistemele caracterizate de reacții lente sunt denumite *sisteme electrochimice ireversibile* și/sau *cvasireversibile*.

În figura 1.17. se prezintă dependența intensității curentului de electroliză de potențialul aplicat electrodului de lucru pentru două situații limită: cazul sistemelor electrochimice ireversibile (lente) (fig. 1.17, *a*) și cazul sistemelor reversibile (rapide) (fig. 1.17, *b*).

Pentru cazul sistemului ireversibil, pe axa potențialelor (abscisa) pot fi delimitate trei regiuni și anume:

— în domeniul de potențiale cuprinse între ε_a și ε_c (potențiale de activare), intensitatea curentului de electroliză este practic nulă, lucru care dovedește că viteza reacției de reducere, respectiv cea a reacției de oxidare sunt infinit mici, practic nule;

— la potențiale mai negative decât ε_c, intensitatea curentului de electroliză devine măsurabilă și crește pe măsură ce potențialul aplicat electrodului este mai diferit de ε_e, deci viteza reacției de oxidare este practic nulă;

— dimpotrivă, la valori mai pozitive decât ε_a, intensitatea curentului începe să crească semnificativ către valori anodice și deci viteza reacției de oxidare crește pe măsură ce potențialul electrodului este mai diferit de ε_e.

Pentru un asemenea sistem se poate observa că pe axa potențialelor nu există nici un domeniu de valori în care reacția de oxidare să decurgă simultan cu reacția de reducere. Într-un asemenea sistem, pentru a reduce

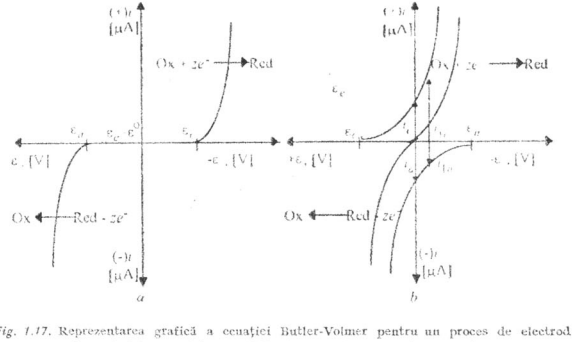


Fig. 1.17. Reprezentarea grafică a ecuației Butler-Volmer pentru un proces de electrod: *a* — cazul unui sistem lent (ireversibil); *b* — cazul unui sistem rapid (reversibil).

Ox cu viteză notabilă este necesar să se impună electrodului un potențial suficient de catodic (negativ) față de ε_e. De asemenea, pentru a oxida Red cu o viteză notabilă este necesar să se impună electrodului un potențial suficient de anodic (pozitiv) față de potențialul de echilibru. Diferența dintre potențialul impus electrodului care să asigure o reducere sau o oxidare semnificativă (potențialul de activare) și potențialul de echilibru $\varepsilon_c - \varepsilon_e$ și respectiv $\varepsilon_a - \varepsilon_e$ se numește *supratensiune*, notată cu η, deci $\eta_{a,c} = |\varepsilon_{a,c} - \varepsilon_e|$. În cazul sistemelor lente, supratensiunea are deci o semnificație importantă.

Dacă pentru valorile potențialului impus (ε_c sau ε_a) apropiate de valoarea potențialului de echilibru, ε_e, reacția de oxidare și cea de reducere au viteze notabile, iar curba intensitate—potențial, $i = f(\varepsilon)$ are forma din figura 1.17, *b* și aceasta este caracteristică unui sistem rapid. Dacă se consideră un potențial oarecare, diferit de potențialul de echilibru, ε_1, reducerea are loc cu o viteză finită a curentului i_{1c}, fiind o măsură a acesteia, dar în același timp oxidarea Red se face tot cu o viteză finită a cărei măsură este i_{1a}. Aceeași remarcă se poate face pentru orice potențial, mai mic sau mai mare decât potențialul de echilibru. Ținând seama de această observație, se poate trasa curba care reprezintă variația intensității curentului net de electroliză $i = |i_c + i_a|$, în funcție de potențialul aplicat electrodului (curba plină). Potențialului de echilibru, ε_e îi corespunde un curent total nul ($i = 0$). Acesta este de fapt potențialul pe care-l ia un electrod inatacabil izolat, introdus într-o soluție ce conține concentrații egale de Ox și Red. La acest potențial concentrațiile de Ox și Red nu se modifică, deoarece vitezele reacțiilor de oxidare și respectiv, de reducere sunt egale și de semn contrar.

Spre deosebire de sistemele lente, la sistemele rapide punctul de pe diagramă care marchează potențialul de echilibru ε_e este ușor de localizat. Pentru a efectua o reducere a Ox sau o oxidare a Red cu viteze notabile, în cazul sistemelor rapide este suficient să se impună electrodului un po-

tențial numai cu puțin diferit de potențialul de echilibru, ε_e. Supratensiunea η este deci foarte mică în cazul sistemelor rapide în comparație cu sistemele lente. Oxidarea sau reducerea se pot efectua deci în condiții apropiate de *reversibilitate*, așa cum se poate observa din figura 1.17, *b*. Dimpotrivă, în cazul sistemelor lente, oxidarea sau reducerea decurg în condiții de ireversibilitate. Din această cauză se obișnuiește adesea să se denumească sistemele rapide și *sisteme reversibile*, iar sistemele lente și *sisteme ireversibile*.

Curbele intensitate—potențial, $i = f(\varepsilon)$, prin forma lor pot caracteriza, în consecință, natura reacțiilor electrochimice care au loc pe electrod. Cu cât vitezele reacțiilor de oxidare și de reducere, respectiv constantele de viteză eterogenă sunt mai mari, cu atât forma de variație a curentului net de electroliză va tinde către o verticală de abscisă ε_e. În acest caz, atât oxidarea cât și reducerea se pot realiza cu viteze foarte mari (se obțin intensități ale curentului de electroliză foarte mari) impunând potențiale foarte apropiate de potențialul de echilibru.

Ca o concluzie care se impune a fi scoasă în evidență în acest moment este aceea că *viteza reacției electrochimice care se produce la suprafața unui electrod, controlează și deci limitează intensitatea curentului de electroliză.*

1.6.4. Implicații ale caracteristicii intensitate-potențial

1.6.4.1. *Condiții de echilibru. Curentul de schimb*

La echilibru, curentul net este zero, și este necesar un electrod care să preia un potențial bazat pe concentrațiile de Ox și Red de la suprafața electrodului, conform ecuației lui Nernst. Caracteristica intensitate—potențial, $i = f(\varepsilon)$, dedusă anterior, conduce la ecuația termodinamică ca un caz special. Astfel, din ecuația (1—94), la curent nul avem:

$$zFAk^0C_{Ox}(0, t)\exp[-\alpha zf(\varepsilon - \varepsilon_e)] = zFAk^0C_{Red}(0, t)\exp[(1-\alpha)zf](\varepsilon - \varepsilon_e] \quad (1-95$$

Întrucât se aplică echilibrul, concentrațiile Ox și Red în masa soluției vor fi aceleași și la suprafața electrodului, astfel rezultă:

$$\exp[zf(\varepsilon_e - \varepsilon^{0\prime})] = \frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}}, \quad (1-96)$$

care reprezintă forma exponențială a ecuației lui Nernst.

Astfel, teoria a trecut primul test de compatibilitate cu realitatea.

Chiar dacă la echilibru curentul net este nul, totuși se poate analiza activitatea faradaică echilibrată care va fi exprimată în termeni ai curentului de schimb, i_0, care este egal ca mărime cu fiecare dintre componentele i_a și i_c, adică:

$$i_0 = zFAk^0C^\circ_{Ox}(0, t)\exp[-\alpha zf(\varepsilon_e - \varepsilon^{0\prime})]. \quad (1-97$$

Dacă ambii membrii ai ecuației (1—96) sunt ridicați la puterea $-\alpha$ se obține:

$$\exp[-\alpha zf(\varepsilon_e - \varepsilon^{0\prime})] = \left(\frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}}\right)^{-\alpha}. \quad (1-98)$$

Substituind acum pe (1—98) în (1—97) rezultă:

$$i_0 = zFAk^0 C_{Ox}^{0(1-\alpha)} \cdot C_{Red}^{0\alpha}. \qquad (1-99)$$

Intensitatea curentului de schimb este deci proporțională cu k^0 și adesea poate fi substituită în locul lui k^0 în ecuații cinetice. Pentru cazul particular în care $C_{Ox}^0 = C_{Red}^0 = C$:

$$i_0 = zFAk^0 C. \qquad (1-100)$$

Adesea intensitatea curentului de schimb este normalizată la unitatea de arie, pentru a furniza *densitatea curentului* de schimb $j_0 = i_0/A$.

Un avantaj al utilizării lui i_0 în locul lui k^0 este acela că intensitatea curentului poate fi descrisă în termeni ai deviației de la potențialul de echilibru, folosind supratensiunea η în locul potențialului formal $\varepsilon^{0\prime}$. Împărțind ecuația (1—94) cu (1—99) se obține:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_{Ox}(0,t)\exp\left[-\alpha zf(\varepsilon-\varepsilon^{0\prime})\right]}{C_{Ox}^{0(1-\alpha)} \cdot C_{Red}^{0\alpha}} - \frac{C_{Red}(0,t)\exp\left[(1-\alpha)zf(\varepsilon-\varepsilon^{0\prime})\right]}{C_{Ox}^{0(1-\alpha)} \cdot C_{Red}^{0\alpha}} \qquad (1-101)$$

sau

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Ox}^0}\exp\left[-\alpha zf(\varepsilon-\varepsilon^{0\prime})\right]\left(\frac{C_{Ox}^0}{C_{Red}^0}\right)^{\alpha} - \frac{C_{Red}(0,t)}{C_{Red}^0}\exp\left[(1-\alpha)zf(\varepsilon-\varepsilon^{0\prime})\right]\left(\frac{C_{Ox}^0}{C_{Red}^0}\right)^{-(1-\alpha)}. \qquad (1-102)$$

Rapoartele $\left(\frac{C_{Ox}^0}{C_{Red}^0}\right)^{\alpha}$ și $\left(\frac{C_{Ox}^0}{C_{Red}^0}\right)^{(1-\alpha)}$ sunt ușor de evaluat din ecuațiile (1—96) și (1—98) și prin substituție se obține:

$$i = i_0\left\{\frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Ox}^0}\exp\left[-\alpha zf\eta)\right] - \frac{C_{Red}(0,t)}{C_{Red}^0}\exp\left[(1-\alpha)zf\eta\right]\right\} \qquad (1-103)$$

unde $\eta = \varepsilon - \varepsilon_e$. Această ecuație cunoscută sub denumirea de *ecuația intensitate—supratensiune*, va fi utilizată frecvent în discuții ulterioare. De notat că primul termen al acestei ecuații descrie componenta catodică a curentului la orice potențial, iar al doilea descrie componenta anodică.

1.6.4.2. *Forme aproximate ale ecuației* $i = f(\eta)$

Dacă soluția din celula electrolitică este bine agitată sau curenții sunt menținuți atât de mici încât concentrațiile de la suprafața electrodului nu diferă apreciabil de valorile din masa soluției, atunci ecuația (1—103) devine:

$$i = i_0\{\exp\left(-\alpha zf\eta\right)] - \exp\left[(1-\alpha)zf\eta\right]\}, \qquad (1-104)$$

care este cunoscută ca ecuația Butler-Volmer. Această ecuație reprezintă o aproximare bună a ecuației (1—103), când i este menținut mic.

Întrucât efectele transferului de masă nu sunt incluse aici, se poate scoate în evidență că supratensiunea asociată cu orice curent dat servește numai ca energie de activare. Este necesar ca procesul eterogen să fie condus la viteza reflectată de intensitatea curentului de schimb. Cu cât curentul de schimb este mai mic, cu atât mai lente sunt cinciticile de electrod, astfel cu atât este mai mare supratensiunea de activare pentru orice curent net, în particular. Dacă curentul de schimb este foarte mare, atunci sistemul poate furniza curenți mari, probabil chiar când transferul de masă limitează curentul, cu supratensiunea nesemnificativă. În acest caz, orice supratensiune este asociată cu concentrații la suprafața electrodului ale Ox și Red ce se manifestă și se numește *supratensiune de concentrație* și poate fi privită ca o energie de activare necesară pentru a conduce transferul de masă la viteza necesară pentru a susține curentul. Dacă concentrațiile Ox și Red sunt comparabile, atunci ε_e se apropie de $\varepsilon^{0'}$ și curenții semnificativi vor fi atinși la câțiva zeci de mV de $\varepsilon^{0'}$.

Pe de altă parte, se pot întâlni sisteme cu un curent de schimb extrem de mic, deoarece k^0 este foarte mic. În aceste cazuri, nu trece un curent semnificativ până nu se aplică o supratensiune de activare mare. La un potențial suficient, procesul eterogen poate fi condus destul de rapid, astfel încât transferul de masă să controleze curentul și se atinge un platou limită. Când încep să se manifeste efectele transferului de masă, atunci va contribui și o supratensiune de concentrație, dar mare parte din supratensiune va fi pentru activarea transferului de sarcină. Într-un astfel de sistem unda de reducere apare la potențiale mult mai negative, iar unda de oxidare se situează la valori mult mai pozitive decât $\varepsilon^{0'}$.

Curentul de schimb poate fi privit și ca un fel de „viteză limită" pentru schimbul de sarcină de-a lungul interfeței. Dacă se dorește să se desemneze un curent net, care este doar o fracțiune mică a acestui curent inutil bidirecțional, atunci va fi necesară o supratensiune mică pentru a-l scădea. Chiar la echilibru, sistemul furnizează sarcină electrică de-a lungul interfeței la viteze mult mai mari decât cele necesare. Rolul supratensiunii mici este de a dezechilibra vitezele în cele două sensuri într-o măsură mică, astfel încât să predomine una dintre ele. Pe de altă parte, dacă se cere un curent net care să depășească curentul de schimb, trebuie ca sistemul să fie astfel condus, încât să furnizeze sarcină la viteza cerută, prin aplicarea unei supratensiuni semnificative.

Din această prezentare reiese că acest curent de schimb este o măsură a capacității fiecărui sistem de a furniza un curent net fără o pierdere semnificativă de energie datorată activării.

Densitățile curenților de schimb în sisteme reale reflectă domeniul larg de valori ale lui k^0. Ele pot depăși 10 A/cm² sau pot fi mai mici decât ordinul picoamperilor/cm² [18].

Este știut că pentru valori mici ale lui x, exponențiala e^x poate fi aproximată cu $1 + x$; astfel, pentru supratensiuni η suficient de mici, ecuația (1—104) poate fi scrisă sub forma:

$$i = i_0(-zf\eta), \qquad (1-105)$$

care arată că intensitatea curentului net variază liniar cu supratensiunea într-un domeniu de potențiale îngust în jurul lui ε_f. Raportul $-\eta/i$ are

dimensiunea unei rezistențe și adesea se numește *rezistență a transferului de sarcină*, R_{ct}:

$$R_{ct} = \frac{RT}{zFi_0}. \qquad (1-106)$$

Acest parametru poate fi evaluat direct în unele experiențe și servește ca un indiciu convenabil al facilității cinetice. Pentru valori ale lui i_0 foarte mari, acesta clar tinde spre zero.

Pentru valori mari ale supratensiunii η_i (fie pozitive, fie negative), unul din termenii din paranteze în ecuația (1—104) devine neglijabil. De exemplu, la supratensiuni negative mari, $\exp(-\alpha zf\eta_i) \gg \exp[(1-\alpha)zf\eta_i]$ și ecuația (1—104) devine:

$$i = i_0 e^{-\alpha zf\eta_i} \qquad (1-107)$$

sau

$$\eta_i = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha zF} \ln i. \qquad (1-108)$$

Rezultă astfel că tratarea cinetică de mai sus conduce la o relație de formă Tafel, după cum se poate observa pentru condiții adecvate. Constantele empirice Tafel din ecuația (1—83) pot fi identificate acum din teorie ca:

$$a = \frac{2{,}303RT}{\alpha zF} \ln i_0 = \frac{0{,}059}{\alpha z} \lg i_0; \qquad (1-109)$$

$$b = -\frac{2{,}303RT}{\alpha zF} = -\frac{0{,}059}{\alpha z} \quad (\text{la } 25^\circ\text{C}). \qquad (1-110)$$

Forma Tafel se presupune a fi valabilă când reacția inversă (adică procesul anodic, când se consideră o reducere netă, și invers) contribuie cu mai puțin de 1% din curent sau:

$$\frac{\exp[(1-\alpha)zf\eta_i]}{\exp[-\alpha zf\eta_i]} = \exp[zf\eta_i] \leqslant 0{,}01, \qquad (1-111)$$

care la 25°C implică:

$$|\eta_i| > 0{,}118/z \text{ V}. \qquad (1-112)$$

Dacă cineticile de electrod sunt destul de facile, ne vom apropia de curentul limitat de transferul de masă prin timpul în care este stabilită o asemenea supratensiune. Relațiile Tafel nu pot fi stabilite pentru astfel de sisteme, deoarece necesită absența transferului de masă asupra curentului. Când cineticile de electrod sunt lente și sunt necesare supratensiuni de activare semnificative, se pot observa relații Tafel bune. Această observație subliniază faptul că o comportare Tafel este un indicator al cineticilor *total ireversibile*. Sistemele din această categorie prezintă o trecere nesemnificativă de curent, exceptând supratensiunile mari, unde procesul faradaic este efectiv unidirecțional și deci chimic ireversibil.

O reprezentare grafică a funcției $i = f(\eta)$, cunoscută sub denumirea de *diagramă Tafel* este un instrument util pentru evaluarea parametrilor cinetici [27—31]. La această reprezentare, în general, există o ramură anodică cu panta $(1-\alpha)zF/2{,}3\,RT$ și o ramură catodică cu panta $-\alpha zF/2{,}3RT$. După cum este prezentat în figura 1.18., ambele porțiuni liniare se extrapolează intersectând ordonata la $\lg i_0$. Reprezentările de variație a intensității curentului deviază în mod obișnuit mult de la com-

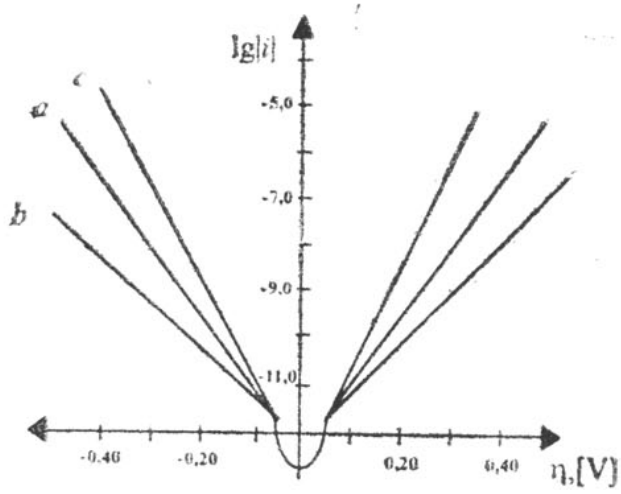


Fig. 1.18. Reprezentarea Tafel pentru branşele anodică şi catodică ale curbei intensitate — supratensiune pentru reacţia $Ox + ze^- \Leftrightarrow Red$, cu $z = 1$, $T = 298$ K şi $i_0 = 10^{-5}$ A/cm²: *a* — $\alpha = 0{,}5$; *b* — $\alpha = 0{,}7$; *c* — $\alpha = 0{,}3$.

portarea liniară, când η_i se apropie de zero, deoarece reacţiile inverse nu mai pot fi considerate neglijabile.

Coeficientul transferului de sarcină α şi intensitatea curentului de schimb sunt accesibile, evident, din astfel de reprezentări, când pot fi aplicate.

O metodă alternativă pentru reprezentarea datelor $i = f(\eta_i)$, care permite utilizarea datelor obţinute la supratensiuni mici, a fost sugerată de către Allen şi Hickling [32]. Ecuaţia (1—104) poate fi scrisă sub forma:

$$i = i_0 \exp(-\alpha z f \eta_i)[1 - \exp(z f \eta_i)] \qquad (1-113)$$

sau

$$\lg \frac{i}{1 - \exp(z f \eta_i)} = \lg i_0 - \frac{\alpha z F \eta_i}{2{,}303 RT}, \qquad (1-114)$$

astfel încât reprezentarea grafică $\lg [i/(1 - \exp(zf\eta_i))] = f(\eta_i)$ conduce la o intersecţie a ordonatei în punctul de $\lg i_0$ şi o pantă de $-\alpha zF/2{,}3RT$. Acest procedeu are avantajul că este aplicabil reacţiilor de electrod care nu sunt total ireversibile, adică acelea în care atat procesul anodic, cât şi cel catodic contribuie semnificativ la curenţii măsuraţi în domeniul supratensiunilor, unde efectele transferului de masă nu sunt importante. Astfel de sisteme se numesc adesea *cvasireversibile* şi o supratensiune de activare notabilă este necesară pentru a conduce prin interfaţă un curent net dat.

1.7. TRANSFERUL DE MASĂ ÎN CELULA ELECTROCHIMICĂ

Reacţia de electrod dintr-o celulă electrochimică prin natura ei, este un proces interfacial; prin urmare reducerea sau oxidarea electrochimică a unui ion sau molecule se produce la interfaţa electrod-soluţie. O specie electroactivă (ion, moleculă) dizolvată în soluţia dintr-o celulă electrochimică, trebuie să fie transportată mai întâi la suprafaţa electrodului, ceea ce este un aspect important al multor tehnici electrochimice [1, 8, 17].

Deplasarea unei specii chimice dintr-un loc în altul într-o soluție este *transport de masă* sau *transfer de masă*. În general pentru transportul de masă în celula electrolitică utilizat în cadrul diferitelor tehnici electrochimice, trei modalități de transport joacă un rol important: *mișcarea hidrodinamică* (convecția), *migrarea* și *difuzia*.

Mișcarea hidrodinamică sau transportul hidrodinamic de masă implică deplasarea speciei chimice dizolvate într-un solvent prin mișcarea relativă a soluției sau a electrodului unul față de altul. Mișcările cele mai obișnuite de implementare a transportului hidrodinamic de masă includ agitarea mecanică a soluției, rotirea electrodului sau curgerea soluției peste un electrod plasat într-un tub prin care soluția este pompată cu un anumit debit. Tehnicile electroanalitice care se bazează pe această modalitate de transport de masă sunt denumite uneori și *tehnici hidrodinamice*.

Mișcarea hidrodinamică este o modalitate de transport de masă care se realizează cu viteză mare și se manifestă în tot volumul soluției din celula electrochimică.

Migrarea reprezintă al doilea mod de transport de masă care se poate produce într-o celulă electrochimică și este constituită din mișcarea particulelor de substanță încărcate electric sub influența unui câmp electric exterior, cum ar fi cel creat între electrozi. De exemplu, un electrod încărcat electric pozitiv și imersat într-o soluție va atrage speciile chimice încărcate negativ, dar respinge speciile dizolvate încărcate pozitiv. Transportul de masă prin migrare este un fenomen nedorit în cadrul tehnicilor electroanalitice, și, de aceea, în cadrul unora dintre acestea efectul migrării speciei analitului este eliminat prin adăugarea, în mare exces, a unui electrolit indiferent, asemenea clorurii de potasiu. Acest electrolit indiferent crește constanta dielectrică a mediului, dar descrește intensitatea câmpului din apropierea electrodului. De fapt, interacția electrostatică este manifestată asupra unui număr mai mare de ioni, astfel diminuând efectul său asupra unui ion-analit individual la un nivel nesemnificativ. Electrolitul indiferent este denumit și electrolit suport. Migrarea este un fenomen de transport care se realizează cu viteză mare și se manifestă în întreg volumul soluției.

Difuzia este un fenomen caracteristic mișcării spațiale a ionilor și moleculelor dat de mișcarea lor cinetică, atunci când în soluție apare un gradient al unei proprietăți (concentrație, densitate etc.). Pentru o bună înțelegere a fenomenului, se va considera situația ipotetică în care un impuls al moleculelor solvite, cât și al moleculelor solventului rezultă din ciocnirea întâmplătoare a moleculelor solvite, care este creat la momentul $t = 0$ și va fi anulată printr-un proces difuzional în care solutul va fi distribuit omogen în întreaga masă a solventului. Aici trebuie avute în vedere două aspecte importante: 1. procesul de difuzie acționează în vederea anulării gradientului de concentrație prin transportul de masă al moleculelor solvite dintr-o regiune cu concentrație mai ridicată către o regiune cu concentratie scăzută. Astfel, difuzia descrește entropia unui sistem prin maximalizarea întâmplătoare cu care moleculele solvite sunt distribuite într-un anumit element de volum; 2. difuzia este un proces întâmplător.

Din cele de mai sus reiese că motorul difuziei îl constituie agitația termică. În cazul difuziei, legile lui Fick se utilizează în formele generale:

$$J = -D \operatorname{grad} C, \qquad \text{(legea I)} \qquad (1-115)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}\, J = \text{div}\,(\text{grad}\, C), \qquad \text{(legea a II-a)} \qquad (1-116)$$

unde: J joacă rolul densității curentului de masă sau fluxul (numărul de moli ce se transportă în unitatea de timp, perpendicular pe o suprafață a cărei arie este egală cu unitatea, mol · cm^{-2} · s^{-1}); C — concentrația speciei difuzate exprimată în mod curent în mol · cm^{-3}. Pentru difuzia unidimensională, dacă axa Ox constituie direcția de difuzie, relațiile (1—115) și (1—116) au fost particularizate după cum urmează:

$$J(x_i, t) = -D\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x_i, t} \qquad (1-117)$$

și

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial C}{\partial x}\right), \qquad (1-118)$$

unde: $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x_i, t}$ este gradientul de concentrație al unei anumite specii i la distanța x și la momentul t. Ecuațiile (1—117) și (1—118) reprezintă formele diferențiale ale legilor lui Fick.

O reprezentare grafică a concentrației funcție de distanță este denumită *profil de concentrație* sau *profil concentrație-distanță*. Profilul de concentrație poate fi exprimat în termenii unei funcții generale de forma:

$$C(x, t) = \frac{C(0, 0)}{4\pi Dt^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \qquad (1-119)$$

care reprezintă, de fapt, forma integrală a legii a II-a a lui Fick și reprezentată grafic este în fond o curbă de tip Gauss, în care: $C(x, t)$ este concentrația moleculelor solutului la distanța x și la momentul t (mol · · cm^{-3}); $C(0, 0)$ — concentrația moleculelor solutului la momentul impulsului inițial; x — distanța de la centrul de impuls, cm; t — timpul, s; D — coeficientul de difuzie, cm^2 · s^{-1}.

Ecuația (1—119) descrie mișcarea net întâmplătoare a moleculelor solutului de-a lungul axei Ox ca o funcție de timp (fig. 1.19.). Viteza cu care moleculele solutului se mișcă este definită prin coeficientul de difuzie D

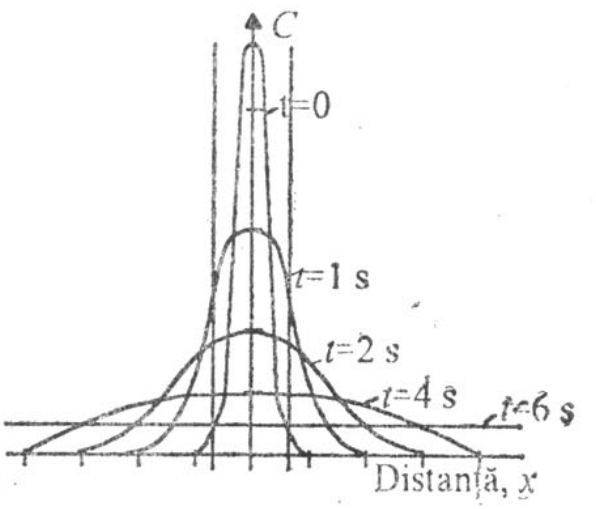


Fig. 1.19. Profilele concentrație-distanță pentru moleculele solutului generat instantaneu la diferite momente de timp după crearea impulsului.

Conceptul de impuls generat moleculelor într-o regiune specifică a soluției cu împrăștierea ulterioară prin difuzie, va fi foarte utilizat în cadrul unor tehnici electroanalitice în care impulsul presupus este generat prin electroliză la suprafața electrodului și se produce difuzia în soluție. Viteza cu care specia solut generată este transportată într-un anumit punct al soluției este un parametru utilizat în electroanalitică.

Dacă se consideră un plan care intersectează profilele concentrație-distanță, perpendicular pe axa Ox, atunci numărul net al moleculelor de specie solut care traversează acest plan imaginar per unitatea de timp este denumit *flux* și este notat cu $J(x_i, t)$. Fluxul reprezintă, deci, viteza transportului solutului dintr-o parte a planului considerat în cealaltă. Fluxul la un moment dat este determinat de panta profilului concentrație-distanță, la distanța x de plan. Astfel, un profil concentrație-distanță abrupt presupune un flux foarte mare, în timp ce un profil orizontal, a cărui pantă este zero, presupune un flux nul. Această comportare este sensibil intuitivă, deoarece trebuie să se creadă că transportul unui material dintr-un punct în altul se produce cu o viteză mare.

Relația dintre flux și panta profilului concentrație-distanță a unui solut este dată de prima lege a lui Fick. De notat că fluxul este direct proporțional cu coeficientul de difuzie D, care este o măsură a vitezei cu care moleculele difuzează în soluție. Deoarece o celulă electrochimică reală este un sistem tridimensional, fluxul este definit în termenii unui plan imaginar cu o secțiune transversală cu aria de 1 cm^2. Astfel unitatea de flux este mol $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ s^{-1}.

De asemenea, prima lege a lui Fick arată că fluxul printr-o secțiune condiționată, este proporțional cu gradientul de concentrație în zona respectivă și este orientat în sens invers gradientului de concentrație.

În realitate, difuzia este însoțită și de alte fenomene (reacții chimice competitive) și pot avea loc acumulări sau dispariții de substanță. Aceste situații pot fi descrise de legea a II-a a lui Fick, lege care este utilizată în scopul descrierii distribuției concentrației speciei solut în timp și prin distanța față de electrod, pentru condițiile definite de felul procesului implicat și este valabilă în absența oricăror altor fenomene care contribuie la variația concentrației solutului.

Fenomenul de difuzie la un electrod este influențat de o serie de factori geometrici, dintre care cel mai important se pare a fi forma electrodului. Difuzia este un fenomen de transport care se produce cu viteză mică, într-un spațiu redus, în jurul electrodului.

În figura 1.20. sunt prezentate schematic cele trei modalități principale ale transportului de masă, iar fluxul de material spre electrod datorat tuturor celor trei fenomene de transport este descris sub forma generală:

$$J_i = -D_i \nabla C_i - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \nabla \varnothing + C_i V_i \qquad (1-120)$$

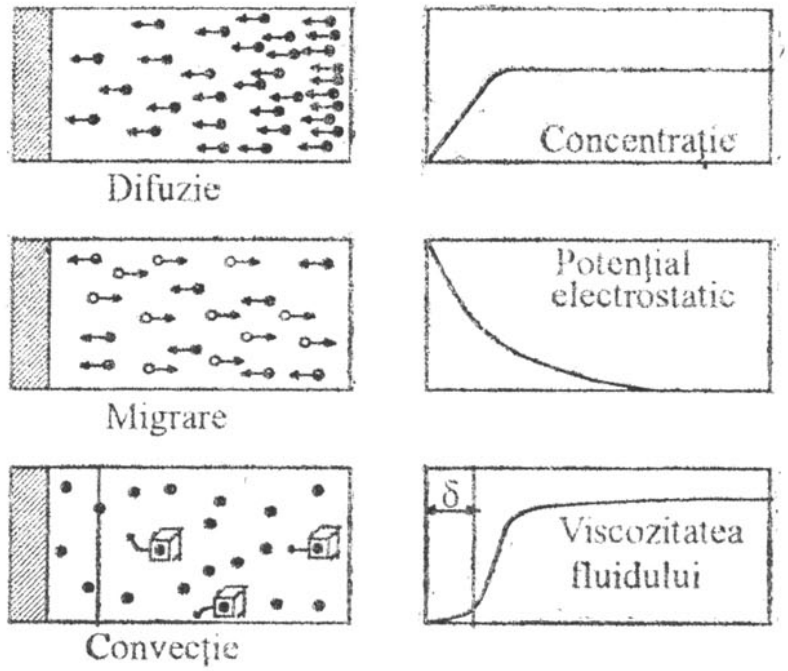


Fig. 1.20. Reprezentarea schematică a celor trei moduri ale transportului de masă (adaptat după Maloy, 1983, [33]).

sau pentru cazul mișcării unidimensionale:

$$J_i(x, t) = \underbrace{-D \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x}}_{\text{difuzie}} \underbrace{- \frac{zF}{RT} C D_i(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x}}_{\text{migrare}} + \underbrace{C(x, t) V(x, t)}_{\text{convecție}}. \qquad (1-121)$$

În condițiile în care la producerea unei reacții electrochimice se ține cont de transportul de masă la suprafața electrodului, intensitatea curentului de electroliză care ia naștere prin producerea reacției electrochimice este definită ca:

$$i = -zFAJ_i(x_i, t)_{x=0}. \qquad (1-122)$$

Dacă doar difuzia contribuie la fluxul de material la suprafața electrodului, atunci intensitatea curentului poate fi definită ca:

$$i(t) = zFAD \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0}. \qquad (1-123)$$

Aceasta înseamnă că intensitatea curentului este proporțională cu panta gradientului de concentrație la suprafața electrodului, considerând că fenomenul de migrare nu este luat în considerație și se presupune că în soluție nu există convecție sau că soluția nu este agitată. Într-un experiment practic, așa cum s-a precizat anterior, migrarea speciilor electroactive este prevenită prin adăugarea în soluție a unei sări neutre (electrolit indiferent) într-un exces de peste 100 de ori.

Din ecuațiile (1—120) și (1—121) se poate trage concluzia că dacă profilul de concentrație în vecinătatea suprafeței electrodului este cunoscut, atunci intensitatea curentului poate fi calculată.

1.8. DINAMICA UNUI SISTEM ELECTROCHIMIC

1.8.1. Discuții preliminare

Așa cum s-a prezentat anterior, *voltametria* reprezintă obținerea și interpretarea ecuațiilor curbelor intensitate-potențial, $i = f(\varepsilon)$ pentru o celulă electrolitică. Până în prezent a fost dezvoltată o mare diversitate de tehnici voltametrice în care o diferență de potențial este aplicată celulei electrolitice și este măsurată intensitatea curentului care traversează interfața electrod-soluție, deci a intensității curentului rezultat ca urmare a aplicării unui *semnal excitator* sistemului. Deoarece potențialul aplicat unui electrod poate forța producerea unor modificări ale concentrațiilor speciilor electroactive la suprafața electrodului, prin reducere sau oxidare electrochimică, voltametria este considerată o *tehnică activă*. În comparație cu aceasta, tehnicile potențiometrice la curent nul sunt denumite *tehnici pasive*, deoarece ele se bazează pe măsurarea tensiunii de echilibru a unei celule electrochimice, tensiune care este un răspuns simplu la activitatea unui analit din soluție.

Conceptul de bază al aplicării unei diferențe de potențial unei celule electrochimice și măsurarea intensității curentului rezultat din procesul de electroliză poate fi implementat în numeroase moduri. Trebuie precizat că în cazul realizării unei măsurări electrochimice în care potențialul de electrod este semnalul excitator există o serie de parametri care pot fi variați, ca de exemplu:

1) Soluția din celula electrolitică se poate afla în mișcare sau poate fi staționară în raport cu electrodul de lucru. Tehnicile voltametrice hidrodinamice sunt acelea care implică convecția forțată a soluției, dar există și tehnici care folosesc soluția staționară (liniștită).

2) Poate fi variată forma undei de potențial aplicat electrodului de lucru (fig. 1.21.).

3) Poate fi variată secvența de timp a procesului de măsurare a intensității curentului în raport cu semnalul de excitare.

4) Pot fi dezvoltate diverse geometrii constructive ale electrozilor sau celulelor.

Toți acești factori pot influența în mod hotărâtor forma răspunsului curent-timp. În consecință numeroase tehnici voltametrice în care parametrii specifici măsurării pot fi variați, au fost dezvoltate atât teoretic, cât și experimental. Cu toate că semnalele de ieșire și aplicațiile acestor tehnici sunt destul de diversificate, toate acestea sunt împărțite și clasificate pe baza comună a potențialului aplicat ε și a intensității curentului măsurat i sau a unui parametru derivat de la i, asemenea sarcinii electrice transferate Q. Prin urmare, voltametria implică aplicarea unei tensiuni celulelor electrolitice, diferită de tensiunea de echilibru, transportul de masă la electrod, care se realizează cu viteză finită pentru electroliză și măsurarea intensității curentului rezultat din procesul de electrod. Fiecare dintre aceste aspecte ale voltametriei vor fi luate în considerație individual, pentru fiecare tehnică, în cele ce urmează.

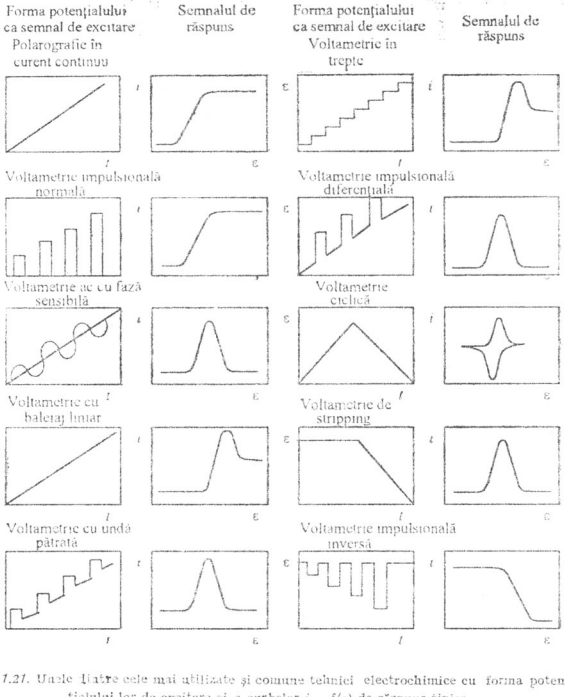


Fig. 1.21. Unele dintre cele mai utilizate și comune tehnici electrochimice cu forma potențialului lor de excitare și a curbelor $i = f(t)$ de răspuns tipice.

1.8.2. Regimul staționar de difuziune

Din secțiunea 1.3 rezultă aparent că concentrațiile speciilor electroactive la suprafața unui electrod de lucru pot fi modificate ușor prin simpla modificare a diferenței de potențial aplicate unei celule electrolitice, respectiv a potențialului aplicat electrodului de lucru. Cu toate acestea, soluția care este suficient de depărtată de suprafața electrodului ($x >$ circa 0,1 cm) este neafectată de aceste modificări, dacă electroliza nu se produce pentru un interval suficient de lung în care să se realizeze

modificar a completă a compoziției soluției din celulă și soluția nu este agitată. Pentru a scoate în evidență acest lucru, se va considera o soluție staționară a unui oxidant Ox de concentrație C°_{Ox}, introdusă într-o celulă electrochimică, în care se imersează electrodul de lucru (un electrod plan realizat dintr-un metal inatacabil Pt, Au) și electrodul de referință. Un generator de curent continuu permite să se aplice, începând de la momentul $t = 0$, un potențial, astfel încât să se genereze un curent de intensitate i = constant, care să străbată celula electrochimică. Sensul curentului va fi astfel impus încât electrodul de lucru considerat să fie catod.

Trecerea curentului va provoca pe suprafața catodului reducerea speciei Ox, care va decurge cu o viteză proporțională cu intensitatea curentului generat i. Această reacție provoacă o diminuare a concentrației speciei Ox la suprafața catodului. Astfel, între stratul de soluție de la suprafața electrodului și restul soluției ia naștere un gradient de concentrație.

În figura 1.22. se prezintă evoluția concentrației oxidantului în soluție (în vecinătatea electrodului) în funcție de distanța față de electrod, x, după ce curentul electric impus începe să străbată celula, ca urmare a reducerii speciei Ox. Dreapta paralelă cu axa absciselor reprezintă concentrația inițială a speciei Ox, C°_{Ox}, în masa soluției. În funcție de timpul

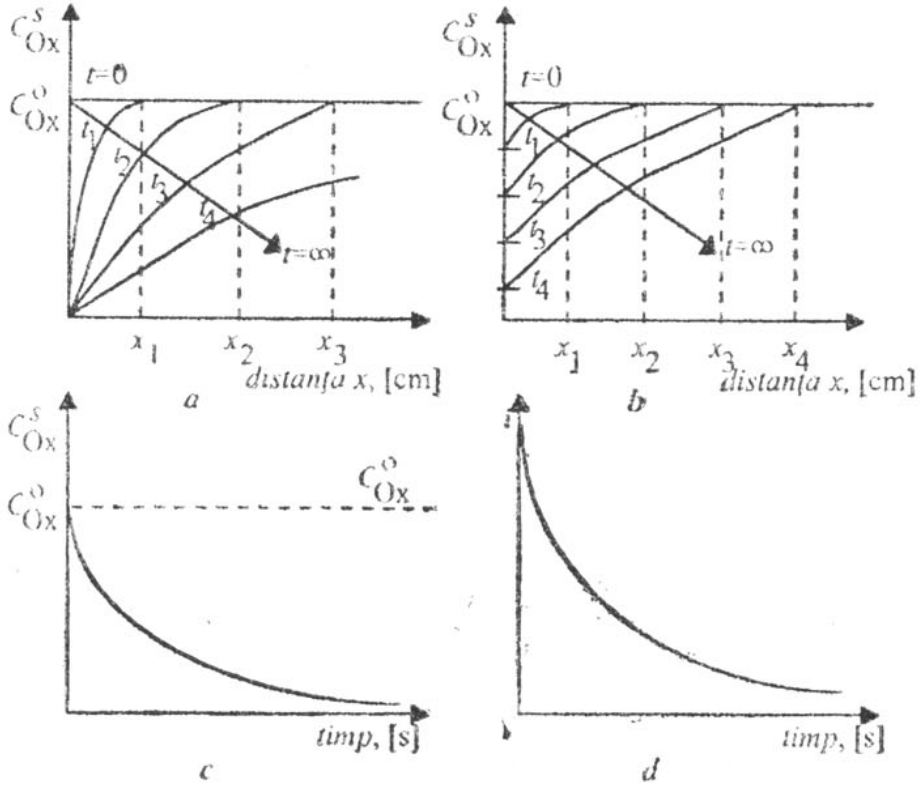


Fig. 1.22. Variația unor parametrii pe durata electrolizei speciei Ox într-o soluție staționară (fără convecție forțată) la un electrod plan. Variația concentrației speciei Ox în funcție de distanța față de electrod, la diferite momente de la începutul electrolizei (profile concentrație-distanță) pentru: *a* — o reacție electrochimică cu viteză infinit mare; *b* — pentru o reacție la care viteza transferului de sarcină este comparabilă cu viteza transferului de masă; *c* — variația concentrației speciei Ox la suprafața electrodului în funcție de timp; *d* — variația intensității curentului catodic în timp.

scurs de la începutul electrolizei ($t = 0$) se constată o diminuare a concentrației la suprafața electrodului, dar și în interiorul soluției, ca urmare a procesului de electroliză impus. Aici pot fi deosebite două situații: *a* — când transferul de masă se face cu viteză infinit mare (fig. 1.22, *a*); *b* — când transferul de sarcină se face cu o viteză comparabilă cu cea a transferului de masă la electrod (fig. 1.22, *b*). Simultan cu diminuarea concentrației Ox în timp, se diminuează și intensitatea curentului de electroliză (fig. 1.22, *c*). Procesul de transport prin difuzie datorat gradientului de concentrație creat face ca această diminuare să se propage progresiv către interiorul soluției (fig. 1.22, *d*).

S-a afirmat anterior că o specie electroactică poate fi redusă sau oxidată electrochimic numai dacă această specie se află la suprafața electrodului sau dacă este transportată în imediata vecinătate a suprafeței electrodului. La anumite valori ale potențialului aplicat electrodului de lucru viteza transferului de electroni, de la, sau spre interfața electrod-soluție, speciile electroactive pot fi transportate la suprafața electrodului. În aceste condiții, concentrația speciei electroactive la suprafața electrodului scade la zero și intensitatea curentului devine controlată de procesul transportului de masă. Transportul de masă poate fi indus prin procedee mecanice externe (convecție forțată), prin forțe exercitate de un câmp creat de un potențial electric asupra unor specii chimice încărcate electric (migrare) sau sub influența unui gradient de concentrație (difuzie). În cele ce urmează se va acorda o privire mai atentă rolului foarte important pe care-l joacă difuzia în chimia electroanalitică, cât și combinarea acesteia cu alte modalități de transport, ca de exemplu, convecția. Pentru aceasta, se va presupune că specia electroactivă este dizolvată într-un exces de electrolit suport nereactiv, astfel încât efectul migrării asupra întregului proces de transfer de masă este neglijabil. Procesele difuzionale pot fi clasificate ca *semiinfinite* și *finite* (limitate). Prima clasă cuprinde acele procese de difuzie în care stratul de soluție în care are loc reacția de electrod este subțire în comparație cu distanța electrod-peretele celulei, adică apariția difuziei. În difuzia finită, dimensiunile celulei sunt, de obicei, limitate la celulele electrolitice în strat subțire și nu vor fi luate în considerare în cele ce urmează.

Difuzia speciilor electroactive către suprafața unui electrod, așa cum s-a arătat anterior, va fi influențată de geometria suprafeței acestuia. Geometria plană sau liniară reprezintă cel mai simplu caz de tratare matematică în care difuzia are loc perpendicular către sau dinspre o suprafață electrodică plană. Înainte de a vedea în ce mod difuzia poate controla viteza unei reacții electrochimice, s-a realizat o privire asupra legilor care guvernează difuzia (legile lui Fick).

Calcularea intensității curentului de electroliză limitat de difuzie, i_d, și profilul de concentrație $C_{Ox}(x, t)$ implică soluția ecuației difuziei liniare:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2} \qquad (1-124)$$

sub următoarele condiții limită:

$$C_{Ox}(x, 0) = C^0_{Ox} \qquad (1-125)$$

$$\lim C_{Ox}(x, t) = C^0_{Ox} \qquad (1-126)$$

$$C_{Ox}(x, t) = 0 \text{ (pentru } t > 0) \qquad (1-127)$$

Condiția inițială (1—125) exprimă numai omogenitatea soluției înaintea începerii experimentului la $t = 0$, și condiția difuziei semi-infinite (1—126) este o afirmație că regiunile suficient de depărtate de suprafața electrodului sunt neperturbate de experiment. A treia condiție (1—127), exprimă condițiile de suprafață după modificarea potențialului și este, într-adevăr, caracterizată în experimentul particular avut la îndemână. Rezolvarea ecuației (1—124), în condițiile limită date, conduce la obținerea profilului concentrație-distanță descris de ecuația (1—119), iar fluxul moleculelor speciei electroactive la suprafața electrodului este proporțional cu intensitatea curentului de electroliză:

$$-J_{Ox}(0, t) = D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{i(t)}{zFA}, \qquad (1-128)$$

din care, după derivare rezultă răspunsul intensitate-timp:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{zFAD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^{0}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}, \qquad (1-129)$$

care este cunoscută sub denumirea de *ecuația Cottrell*; valabilitatea acestei ecuații a fost verificată în detaliu prin experimente descrise de către Kolthoff și Laitinen [29].

Un aspect demn de notat al ecuației Cottrell este că intensitatea curentului este de așteptat să tindă către zero când timpul tinde către infinit (fig. 1.22, *d*). Aceasta implică faptul că dacă electrodului de lucru i se aplică un potențial $\varepsilon \neq \varepsilon_e$ și se menține un timp considerabil de lung acest potențial, intensitatea curentului va cădea la zero (adică la starea de echilibru). Întrucât intensitatea curentului este descrisă de ecuația (1—122), adică:

$$i = zFAD_{Ox}\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad (1-130)$$

se poate deduce că dacă $t \to \infty$, atunci când $\partial C/\partial x \to 0$. Aceasta înseamnă că C_{Ox} trebuie să tindă către zero pentru orice distanță x. Diagramele $i = f(t)$ și $C_{Ox} = f(x)$ sunt prezentate în figura 1.22.

Oricum, în practica experimentală, intensitatea curentului staționar măsurat are mereu o valoare finită, ceea ce înseamnă că ecuația Cottrell eșuează în situația stării staționare și se pune întrebarea: De ce? Motivul rezultă de la presupunerea că nu trebuie să existe convecție în celula electrolitică, care ar putea deteriora procesul de difuzie. Oricât de liniștită ar fi soluția, *convecția naturală* este mereu prezentă într-un anumit grad.

Dacă se consideră, în continuare, variația în timp a concentrației unei specii electroactive (de ex. Ox), la suprafața electrodului într-o celulă cu sau fără convecție (fig. 1.23, *a*), se constată următoarele:

— în absența convecției, concentrația speciei electroactive considerate la suprafața electrodului descrește continuu în timp, tinzând să se anuleze pentru $t = \infty$;

— în prezența convecției, concentrația speciei electroactive descrește un timp (t_1) mai lent, după care rămâne constantă.

Rămânerea constantă a concentrației Ox după timpul t_1, se explică prin aceea că *viteza cu care se consumă specia Ox prin electroliză devine egală cu viteza cu care aceasta este adusă la suprafața electrodului*. Se spune

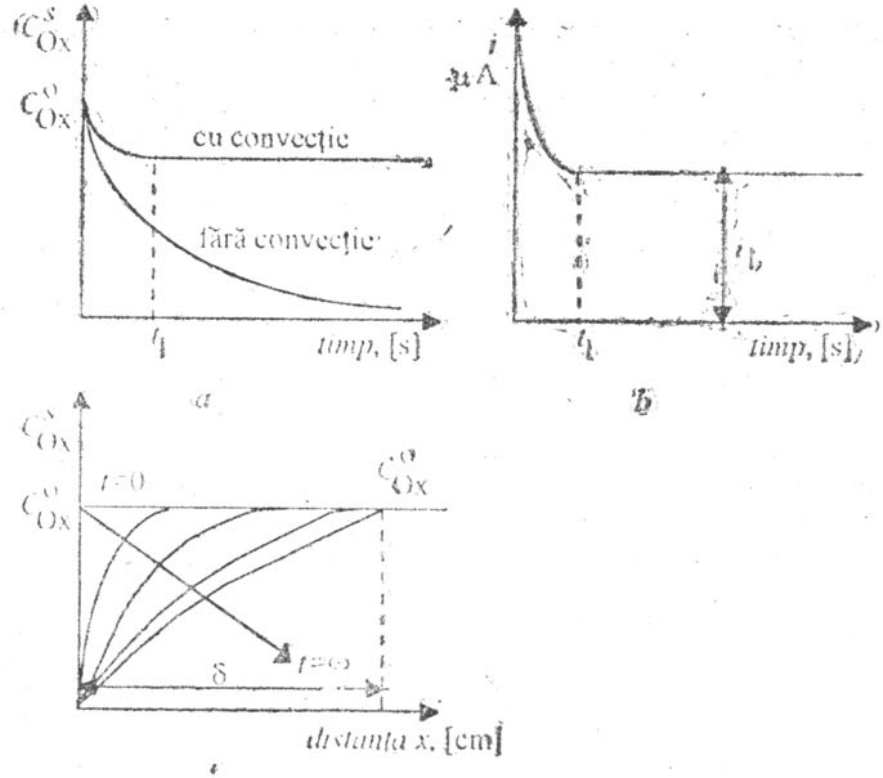


Fig. 1.23. Variația unor parametrii pe durata electrolizei speciei la un electrod plan într-o soluție agitată: *a* — variația concentrației speciei la suprafața electrodului în absența și în prezența convecției; *b* — variația intensității curentului catodic în timp, în prezența convecției; *c* — variația concentrației speciei Ox în funcție de distanța față de electrod, în prezența convecției.

că se stabilește în acest caz așa-zisul *regim staționar de difuziune*. Timpul t_1 fiind mic, de ordinul secundelor, rezultă că acest parametru, practic, nu mai influențează concentrația speciei electroactive la suprafața electrodului, deci intensitatea curentului de electroliză devine independentă de timpul de electroliză.

Din cele expuse mai sus rezultă că electroliza produsă la suprafața electrodului cauzează producerea unei diferențe importante de concentrație (gradient de concentrație) între soluția de la suprafața electrodului și soluția de la o anumită distanță δ de electrod. Gradienții de concentrație ai speciilor electroactive în zona adiacentă unui electrod pot fi ilustrați prin intermediul profilelor concentrație-distanță.

Pentru a înțelege semnificația profilelor concentrație-distanță, este necesară înțelegerea curgerii soluției de-a lungul interfeței electrod-soluție într-o celulă cu soluție agitată.

În primă instanță, în asemenea condiții, pot fi identificate trei regiuni distincte ale curgerii:

1. Curgerea turbulentă se manifestă în masa soluției.

2. În apropierea suprafeței electrodului se produce o tranziție de la curgerea turbulentă la cea laminară. Aceasta este o curgere neturbulentă, în care straturile adiacente ale soluției alunecă unul peste celălalt, paralel cu suprafața electrodului.

3. Viteza curgerii laminare scade în vecinătata electrodului datorită forțelor de frecare, până ce un strat subțire de soluție stagnantă (imobilă)

este prezent imediat adiacent suprafeței electrodului. În interiorul acestui strat difuzia este modul predominant al transportului de masă. Acest strat de grosime discretă δ este numit *strat Nernst* de difuzie și, în mod normal, prezintă o grosime de 10^{-3}—10^{-2} cm, aceasta depinzând de eficiența agitării (convecției).

Prin urmare, în cazul unei celule electrolitice cu soluție agitată (convecție forțată), în jurul electrodului, trebuie luate în considerație două regiuni caracteristice:

a. La o distanță de suprafața electrodului mai mare decât δ, concentrațiile sunt menținute prin acțiunea agitării mecanice a soluției. În această regiune concentrațiile nu sunt alterate apreciabil de conversia electrolitică a Ox în Red, care se produce la suprafața electrodului.

b. Consumarea Ox la suprafața electrodului, prin reducerea sa la Red, creează un gradient de concentrație prin stratul stagnant de soluție cu grosimea δ. Specia Ox difuzează din regiunea agitată prin acest strat către suprafața electrodului unde este redus la Red, care apoi difuzează la rândul său, înapoi prin strat în interiorul soluției (fig. 1.24.). Astfel, procesul de electroliză în condițiile considerate este controlat de o combinație formată din transportul de masă al Ox la limita stratului de difuzie prin convecție și de difuzia ulterioară a Ox prin stratul de difuzie sub influența gradientului de concentrație cauzat de reducerea Ox la Red pe suprafața electrodului, provocată și întreținută de potențialul aplicat acestuia. De asemenea, convecția menține o aprovizionare constantă cu Ox la distanța $x = \delta$, observându-se o *stare de tranziție* în această situație.

Intensitatea curentului de electroliză este o expresie cantitativă a cât de repede materialul electroactiv este consumat la suprafața electrodului, așa cum sugerează ecuația (1—60). Pe de altă parte, intensitatea curentului este *semnalul de răspuns* al sistemului electrochimic, ca urmare a aplicării *semnalului de excitare*, care este potențialul aplicat electrodului de lucru.

Orice modificare a eficienței agitării soluției va determina o modificare a lui δ. Intensitatea curentului finit care este măsurat în condiții staționare (fig. 1.22, *b*), numit curent limită de difuzie, i_l, este de așteptat să scadă cu creșterea lui δ. Această relație poate fi dovedită matematic din legea a II-a a lui Fick rezolvată în condițiile stării staționare, adică:

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2} = 0, \qquad (1-131)$$

cu condițiile limită:

$$C^s_{Ox} = 0 \text{ la } x = 0; \qquad (1-132)$$

$$C_{Ox} = C^0_{Ox} \text{ la } x = \delta. \qquad (1-133)$$

Simpla integrare a ecuației (1—131) dă după substituirea condițiilor limită:

$$C^s_{Ox} = \frac{C^0_{Ox}x}{\delta}. \qquad (1-134)$$

Intensitatea curentului staționar limită de difuzie este dată de relația:

$$i_l = zFAD_{Ox}\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0} = zFAD_{Ox}\frac{C_{Ox}}{\delta}. \qquad (1-135)$$

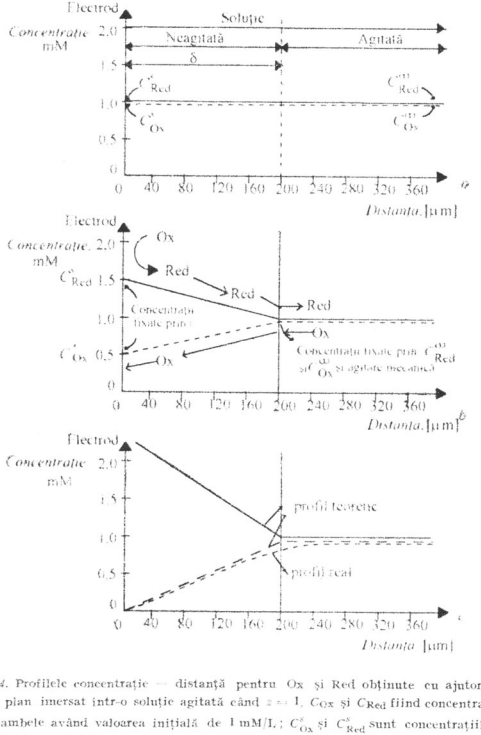


Fig. 1.24. Profilele concentrație — distanță pentru Ox și Red obținute cu ajutorul unui electrod plan imersat într-o soluție agitată când $z = 1$, C_{Ox} și C_{Red} fiind concentrațiile Ox și Red, ambele având valoarea inițială de 1 mM/L; C^{s}_{Ox} și C^{s}_{Red} sunt concentrațiile la suprafața electrodului: $a - \varepsilon = \varepsilon_f = \varepsilon^{0'}_{Ox/Red}$; $b - \varepsilon = \varepsilon^{0'}_{Ox/Red} - 0{,}028$ V; $c - \varepsilon = \varepsilon^{0'}_{Ox/Red} - 0{,}118$ V.

Ecuația (1—135), care raportează intensitatea curentului limită de difuzie la grosimea stratului de difuzie Nernst, este cea mai importantă, pentru că este aplicabilă la toate situațiile datorate unor condiții naturale sau forțate.

În anumite situații particulare, de exemplu, cazul electrodului disc rotitor, hidrodinamicile sunt bine definite și valoarea lui δ, la orice viteză

de rotație poate fi calculată din primele principii. Aceasta permite calcularea concentrației în masa soluției a unei specii electroactive din valoarea curentului limită de difuzie. Oricum, în general, valoarea lui δ este necunoscută.

Având în vedere că ecuația (1—135) sugerează că intensitatea curentului ce traversează interfața electrod-soluție este proporțională cu panta profilului concentrație-distanță $(\partial C/\partial x)_{x=0}$, această ecuație poate fi exprimată și în termenii conceptului de strat de difuzie Nernst, prin simpla aproximare a lui ∂x cu δ și a lui ∂C cu $C^{\circ}_{Ox} - C^{s}_{Ox}$, conform condiției Nernst, care presupune că în interiorul stratului de difuzie concentrația speciei electroactive variază liniar cu distanța față de electrod, deci:

$$i = zFAD_{Ox}\frac{C^{0}_{Ox} - C^{s}_{Ox}}{\delta}. \qquad (1-136)$$

Examinarea profilelor concentrație-distanță arată că aceasta reprezintă o substituție valabilă pentru panta profilului la suprafața electrodului pentru cazul ideal al unei tranziții abrupte la $x = \delta$. De notat că în figura 1.24, *c* concentrația Ox la suprafața electrodului este nulă, ceea ce înseamnă că întreaga cantitate de oxidant adusă prin difuzie la electrod este și redusă la Red. Odată realizat raportul C^{s}_{Red}/C^{s}_{Ox} la valoarea de peste 100/1, pentru toate scopurile practice C^{s}_{Ox} este zero, deși în realitate este doar aproape de zero, când potențialul electrodului de lucru este deplasat către potențiale mult mai negative. Astfel, panta profilului concentrație-distanță atinge o valoare limită pentru care $C^{s}_{Ox} = 0$ și expresia corespunzătoare a intensității curentului din ecuația (1—136) devine:

$$i_d = zFAD_{Ox}\frac{C^{0}_{Ox}}{\delta}. \qquad (1-137)$$

Cu toate că tranziția între soluția stagnantă și cea care curge este considerată a fi abruptă în cele discutate mai sus, în realitate tranziția este moderată și în consecință, profilele sunt rotunjite, așa cum indică curba punctată din figura 1.24, *c*. Cu toate acestea, ecuația ipotetică a unei tranziții abrupte este o aproximație convenabilă utilizată în tratamentul matematic.

1.8.3. Voltamograma. Rolul potențiostatului

Reprezentarea grafică a intensității curentului de răspuns al unui sistem electrochimic pentru un domeniu de potențiale aplicate unui electrod poartă denumirea de *voltamogramă*. Dacă variația intensității curentului este realizată pentru o soluție agitată, atunci aceasta reprezintă o *voltamogramă hidrodinamică* [8]. Voltamogramele, indiferent de condițiile în care sunt obținute, sunt denumite adesea *curbe intensitate—potențial*, notate $i = f(\varepsilon)$.

Curbele $i = f(\varepsilon)$ sunt obținute, în mod obișnuit, cu ajutorul unui ansamblu de măsurare a cărui parte principală o constituie potențiostatul, care aplicând un potențial constant sau uniform variabil în domeniul dorit de potențiale, permite măsurarea intensității curentului care străbate celula

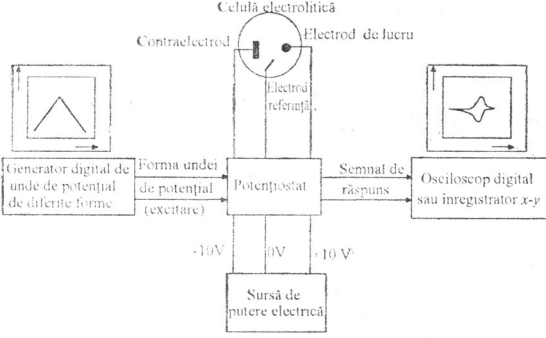


Fig. 1.26. Reprezentarea schematică a unui aranjament instrumental pentru obținerea și înregistrarea curbelor $i = f(\varepsilon)$.

electrolitică. Astfel se poate obține voltamograma, fie manual, punct cu punct, fie automat cu ajutorul unui înregistrator $x - y$, care face parte integrantă dintr-un sistem instrumental de tipul celui prezentat în figura 1.25. [34].

Potențiostatul este un instrument sensibil, electromecanic sau electronic, care detectează orice diferență dintre potențialul electrodului controlat și o *tensiune de referință* ε^0, denumită și *tensiune de control*. În cazul potențiostatelor electromecanice, acestea comandă simultan un motor bifazat, care se rotește într-un sens sau altul, urmărind faza dezechilibrului și acționează un dispozitiv de compensare a erorii (un reostat, un potențiometru). Dezavantajul potențiostatelor electromecanice este timpul de răspuns relativ mare din cauza inerției dispozitivului electromecanic. În cazul potențiostatului electronic, compensarea fluctuațiilor potențialului electrodului controlat față de tensiunea de control ε^0 se face în intregime pe cale electronică. Cele afirmate până aici referitoare la funcționarea și rolul unui potențiostat, presupun ca tensiunea impusă să fie constantă.

În majoritatea aplicațiilor este necesar ca această tensiune să se modifice în mod liniar cu timpul, cu o viteză ușor de modificat. În acest scop sunt utilizate generatoare de tensiune liniar variabilă. În figura 1.26. este prezentată schema electronică completă a unui circuit potențiometric de tip electronic.

La reprezentarea grafică a unei voltamograme, potențialul va fi reprezentat pe abscisă, cu convenția că intensitatea curentului catodic este considerată pozitivă și este reprezentată deasupra axei absciselor, iar potențialele catodice (negative) cresc în valoare absolută către dreapta, în timp ce intensitatea curentului anodic este reprezentată sub axa absciselor, fiind considerată negativă, iar potențialele anodice (pozitive) cresc spre stânga.

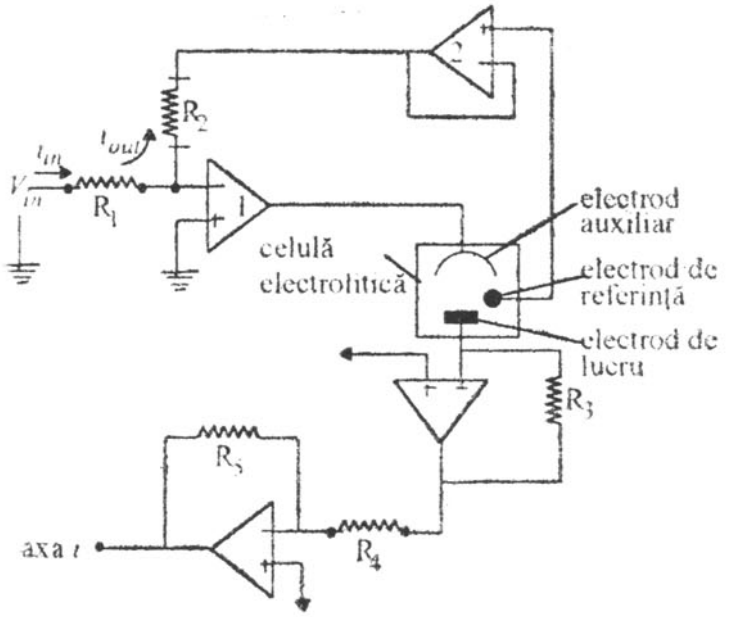


Fig. 1.26. Reprezentarea completă a unui circuit potențiostatic electronic.

Așa cum se poate observa, pe abscisă este convenabil să se gândească în termenii unui electrod potrivit ca reducător puternic când potențialul devine mai negativ decât ε_e și oxidant puternic când potențialul aplicat electrodului devine mai pozitiv decât ε_e. Deci, un electrod, potrivit ales, funcționează ca un reducător sau ca un oxidant nu numai în funcție de potențialul aplicat electrodului în raport cu ε_e, cât și de concentrațiile speciilor Ox și Red prezente în soluția din celula electrochimică.

Pentru o mai bună înțelegere a celor afirmate mai sus, în figura 1.27. este prezentată, spre exemplificare, o voltamogramă hidrodinamică ce ar putea fi obținută pentru o soluție ce conține speciile Ox și Red la o concentrație de 1 m*M* fiecare, cât și profilele concentrație-distanță în stratul de difuzie din vecinătatea suprafeței electrodului. Ca electrod de lucru se poate folosi un electrod dintr-un metal nobil (Au, Pt etc.).

În vederea obținerii acestei voltamograme pentru o soluție agitată, s-au aplicat electrodului de lucru diferite potențiale $\varepsilon \neq \varepsilon_e$, s-a măsurat și reprezentat grafic intensitatea curentului de electroliză pentru fiecare din valorile potențialului aplicat, reprezentându-se simultan și profilele concentrație-distanță, în stratul de difuzie, de asemenea, pentru fiecare valoare considerată a potențialului.

Voltamograma obținută prezintă un punct în care $i = 0$ (când $\varepsilon \neq \varepsilon_e$), o regiune a intensității curentului catodic în care Ox este redus la Red și o regiune a intensității curentului anodic în care Red este oxidat la Ox.

Începând de la ε_e, se poate observa că intensitatea curentului crește către valori catodice când potențialul este explorat în direcție negativă, caz în care electrodul este făcut reducător puternic, iar reducerea se produce din ce în ce mai rapid. Intensitatea curentului catodic rămâne însă constantă când viteza cu care este convertit Ox în Red devine egală cu viteza transportului de masă la suprafața electrodului. Această situație este atinsă atunci când gradientul de concentrație al speciei Ox în stratul de difuzie, respectiv când viteza transportului prin difuzie la suprafața electrodului devin maxime.

O comportare similară este observată și pentru oxidarea Red atunci când potențialul este aplicat electrodului în sens pozitiv față de ε_e, deci

când electrodul devine un oxidant puternic. Intensitatea curentului anodic crește odată cu creșterea vitezei de oxidare a Red, până în momentul în care aceasta devine limitată de viteza transportului speciei Red la suprafața electrodului.

Forma voltamogramei hidrodinamice astfel obținute poate fi înțeleasă prin aplicarea unor concepte descrise anterior, și anume:

a. controlul concentrațiilor speciilor Ox și Red la suprafața electrodului prin aplicarea potențialului $\varepsilon \neq \varepsilon_e$, ca semnal de excitare, așa cum reiese din ecuația lui Nernst;

b. profilele concentrație-distanță pentru Ox și Red, însoțite de transportul de masă la suprafața electrodului;

c. relația între răspunsul sistemului electrochimic prin aplicarea semnalului de excitare, intensitatea curentului de electroliză și panta profilului concentrație-distanță la suprafața electrodului, care este $(\partial C/\partial x)_{x=0}$.

Având în vedere aceste concepte și reluând în considerare forma voltamogramei din figura 1.27, se poate scoate în evidență că aplicarea unui potențial $\varepsilon = \varepsilon_e$ electrodului de lucru, nu cauzează o modificare a raportului C^s_{Red}/C^s_{Ox}, deci în condițiile considerate acesta rămâne egal cu unitatea, iar profilele concentrație-distanță pentru Ox și Red sunt drepte orizontale, așa cum se poate observa mai clar din figura 1.24, *a*. Deoarece panta profilului $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ este zero, intensitatea curentului net de electroliză $i = 0$, lucru observat și pe voltamograma din figura 1.27.

Când potențialul electrodului de lucru este deplasat către valori mai catodice ($\varepsilon < \varepsilon_e$), se forțează concentrațiile la suprafața electrodului și raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} crește lejer. Se observă cum panta profilelor concentrație-distanță crește pe măsură ce potențialul devine mai negativ, când C^s_{Ox} devine aproximativ zero, situație care este atinsă îndată ce raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} depășește valoarea limită pentru care $C^s_{Ox} \approx 0$ expresia corespunzătoare intensității curentului din ecuația (1—137) devine:

$$i_{dc} = \frac{zFAD_{Ox}C^0_{Ox}}{\delta} = zFAD_{Ox}K_{Ox}, \qquad (1—138)$$

unde i_{dc} se referă la *curentul limită de difuzie catodic*; D_{Ox} și C_{Ox} sunt specifice pentru specia electroactivă adusă cu ajutorul transportului de masă la electrod, Ox, iar $K_{Ox} = C_{Ox}/\delta$ este constanta de difuzie a speciei Ox. Așa cum se observă pe voltamogramă, intensitatea curentului devine constantă îndată ce C^s_{Ox} devine zero. Începând de la această valoare a potențialului aplicat electrodului, Ox este convertit în Red la fel de rapid așa cum este adus la suprafața electrodului. Lucrurile se petrec asemănător atunci când potențialul devine suficient de pozitiv (în stânga lui ε_e). În acest caz curentul anodic rezultă din oxidarea lui Red la Ox, când potențialul devine suficient de pozitiv, $C^s_{Red} \approx 0$ și intensitatea curentului anodic devine constantă, obținându-se astfel *curentul limită de difuzie anodic*, a cărui intensitate este descrisă de ecuația (1—139):

$$i_{da} = -\frac{zFAD_{Red}C^0_{Red}}{\delta} = -zFAD_{Red}K_{Red}, \qquad (1—139)$$

unde: D_{Red}, C_{Red} și K_{Red} se referă la specia care este transportată la suprafața electrodului.

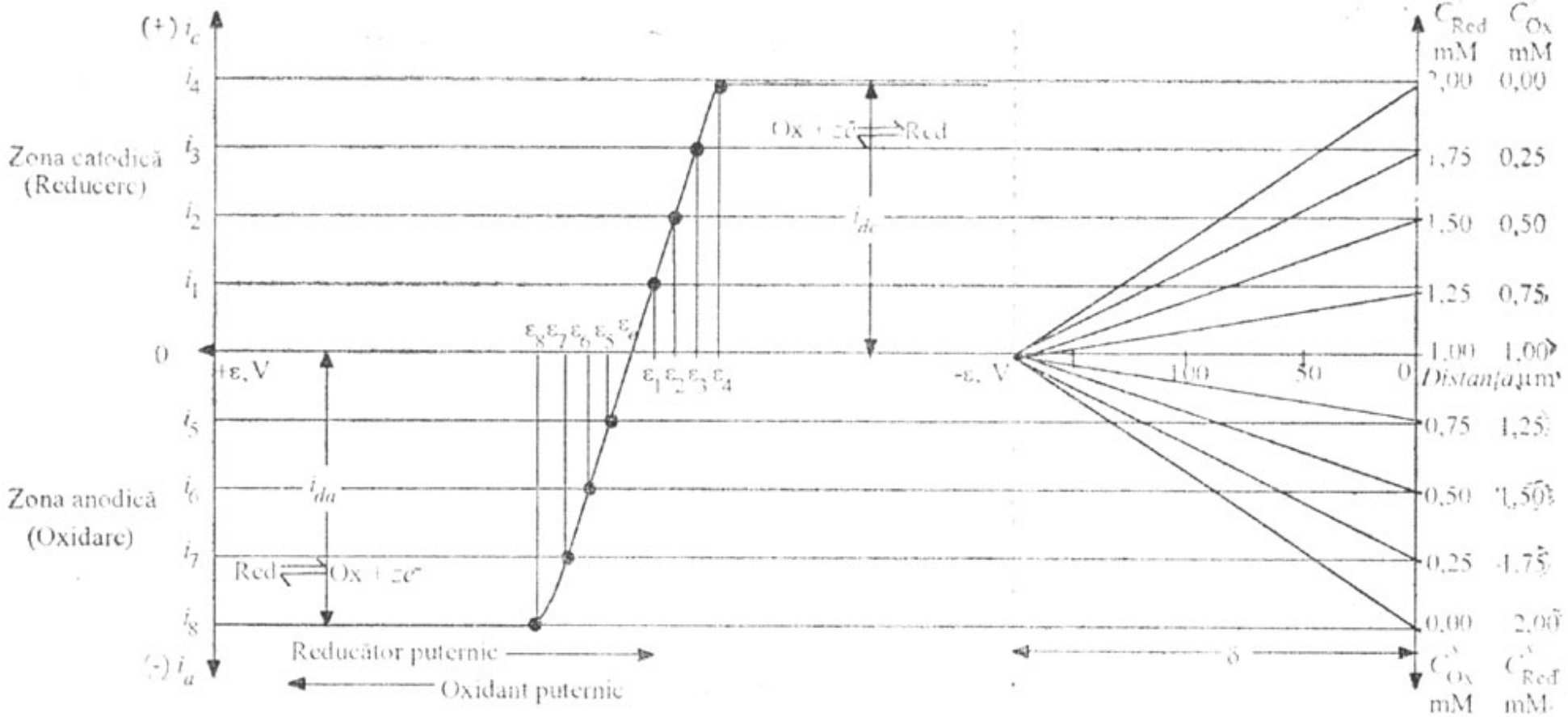


Fig. 1.21. Voltamograma hidrodinamică pentru cuplul Ox/Red cât, și profilele concentrație — distanță pentru o soluție care conține 1 mM Ox și respectiv 1 mM Red, iar $D_{Ox} \approx D_{Red}$.

Din relațiile (1—138) și (1—139) reiese că i_{dc} și i_{da} sunt direct proporționale cu concentrația speciilor Ox și Red din interiorul soluției și pot fi deci utilizate pentru determinarea cantitativă a celor două specii.

Schema din figura 1.27. conține elementele necesare evaluării concentrațiilor speciilor electroactive la suprafața electrodului în funcție de concentrațiile din masa soluției. Pentru un anumit potențial impus, corespunde o anumită diminuare locală a concentrației inițiale: se stabilește o stare de regim staționar, în care numărul de ioni sau molecule Red care se oxidează pe suprafața electrodului este egal cu numărul acelora care vin la suprafața electrodului prin difuzie.

1.8.4. Deducerea ecuațiilor curbelor $i = f(\varepsilon)$ în condițiile regimului staționar de difuziune, pentru un sistem lent [1, 11, 12, 35]

A. Cazul reacției catodice. În acest caz reacția care se produce la suprafața electrodului va fi:

$$Ox + ze^- \rightarrow Red \qquad (1-140)$$

Condițiile inițiale sunt $C^0_{Ox} \neq 0$; $C^0_{Red} = 0$, iar inițierea și întreținerea reacției presupune ca supratensiunea:

$$\eta_i = \varepsilon - \varepsilon_e < 0. \qquad (1-141)$$

În secțiunea 1.6.3. s-a arătat că la un anumit potențial $\varepsilon \neq \varepsilon_e$, intensitatea curentului net de electroliză era dată de suma algebrică a doi curenți opuși i_c și i_a, deci:

$$i = i_c + i_a = zFAk^0\{C^s_{Ox} \exp[-\alpha z f \eta_i] - C^s_{Red} \exp[(1-\alpha) z f \eta_i]\}, \qquad (1-142)$$

iar la echilibru:

$$i_c = -i_a = i_0 = zFAk^0 (C^0_{Ox})^{1-\alpha} (C^0_{Red})^{\alpha}, \qquad (1-143)$$

de unde se poate scrie că produsul

$$zFAk^0 = \frac{i_0}{C^0_{Ox,\,Red}}. \qquad (1-144)$$

Pentru cazul de față componenta anodică a curentului de electroliză poate fi neglijată, deci $i_a = 0$; în aceste condiții, ecuația (1—142) devine:

$$i = i_0 \frac{C^s_{Ox}}{C^0_{Ox}} \exp(-\alpha z f \eta_i). \qquad (1-145)$$

unde $f = F/RT$.

Din ecuația (1—145) poate fi exprimată concentrația speciei Ox la suprafața electrodului în funcție de concentrația acesteia în interiorul soluției și supratensiune, astfel:

$$C^s_{Ox} = C^0_{Ox} \frac{i}{i_0} \exp(\alpha z f \eta_i). \qquad (1-146)$$

Dar, conform modelului simplificat al electrolizei (Nernst):

$$i = zFAK_{Ox}(C^0_{Ox} - C^s_{Ox}), \tag{1—147}$$

în care, substituind C^s_{Ox} din ecuația (1—146), rezultă:

$$i = zFAK_{Ox}C^0_{Ox}\left[1 - \frac{i}{i_0}\exp(\alpha zf\eta_i)\right], \tag{1—148}$$

de unde:

$$i = \frac{zFAK_{Ox}C_{Ox}}{1 + \dfrac{zFAK_{Ox}C^0_{Ox}}{i_0}\exp(\alpha zf\eta_i)}. \tag{1—149}$$

Atunci când $\eta_i \to \infty$, $i \to i_{dc}$ (intensitatea curentului limită de difuzie catodic) și deci:

$$zFAK_{Ox}C^0_{Ox} = i_{dc}. \tag{1—150}$$

La $i = zFAK_{Ox}(C^0_{Ox} - C^s_{Ox})$, $C^s_{Ox} = 0$, ceea ce înseamnă că orice particulă de specie electroactivă ce ajunge la suprafața electrodului este redusă instantaneu. În acest caz fluxul de masă este maxim, iar intensitatea curentului este independentă de potențial și depinde de concentrația speciei Ox din soluție, C°_{Ox}, fiind deci aptă pentru determinări analitice:

Reluând, ecuația (1—149) devine:

$$i = \frac{i_{dc}}{1 + \dfrac{i_{dc}}{i_0}\exp(\alpha zf\eta_i)}, \tag{1—151}$$

din care:

$$i + \frac{i_{dc}}{i_0}i\exp(\alpha zf\eta_i) = i_{dc}\left|\frac{1}{i}\right. \tag{1—152}$$

sau

$$\frac{i_{dc}}{i} - 1 = \frac{i_{dc}}{i_0}\exp(\alpha zf\eta_i). \tag{1—153}$$

Logaritmând ecuația (1—153) aceasta devine:

$$\ln\left(\frac{i_{dc}}{i} - 1\right) = \ln\left(\frac{i_{dc}}{i_0}\right) + \alpha zf\eta_i. \tag{1—154}$$

Dacă $\ln\left(\dfrac{i_{dc}}{i} - 1\right) = 0$, atunci $\left(\dfrac{i_{dc}}{i} - 1\right) = 1$ și $i = i_{dc}/2$, ceea ce înseamnă că:

$$\ln\left(\frac{i_{dc}}{i_0}\right) = -\alpha zf\eta_{i1/2,\,c} \tag{1—155}$$

și

$$\eta_{i1/2,\,c} = -\frac{1}{\alpha zf}\ln\left(\frac{i_{dc}}{i_0}\right) \tag{1—156}$$

sau

$$\frac{i_{dc}}{i_0} = \exp(-\alpha zf\eta_{i1/2,\,c}). \tag{1—157}$$

Substituind acum raportul i_{dc}/i_0 în ecuația (1—151) se obține:

$$i = \frac{i_{dc}}{1 + \exp[\alpha z f(\eta_i - \eta_{1/2,\,c})]}, \qquad (1-158)$$

unde $\varepsilon - \varepsilon_e = \eta_i$ și $\varepsilon_{1/2,\,c} - \varepsilon_e = \eta_{1/2,\,c}$ și deci:

$$i = \frac{i_{dc}}{1 + \exp[\alpha z f(\varepsilon - \varepsilon_{1/2,\,c})]}, \qquad (1-159)$$

care, după rearanjare și logaritmare devine:

$$i + i \exp[\alpha z f(\varepsilon - \varepsilon_{1/2,\,c})] = i_{dc} \left| \frac{1}{i} \right. \qquad (1-160)$$

$$\exp[\alpha z f(\varepsilon - \varepsilon_{1/2,\,c})] = \frac{i_{dc} - i}{i} \qquad (1-161)$$

și

$$\alpha z f \varepsilon - \alpha z f \varepsilon_{1/2,\,c} = \ln\left(\frac{i_{dc} - i}{i}\right). \qquad (1-162)$$

Ecuația (1—159) corelează intensitatea curentului de electroliză cu potențialul electrodului, iar expresia (1—161) este o ecuație liniară și poate să fie scrisă sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2,\,c} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left(\frac{i_{dc} - i}{i}\right), \qquad (1-163)$$

care reprezintă ecuația curbei catodice. Această ecuație poate fi utilizată pentru trasarea grafică a curbei de polarizare pentru cazul unei reacții catodice. Astfel, pentru $\alpha = 0{,}5$ și $z = 1$, curba de polarizare catodică este prezentată în figura 1.28., iar în figura 1.29. este reprezentată forma liniarizată a ecuației (1—163) care este foarte utilă în determinarea precisă a potențialului de semiundă, $\varepsilon_{1/2,\,c}$ și a parametrilor cinetici, $\operatorname{tg}\theta = \alpha z f$.

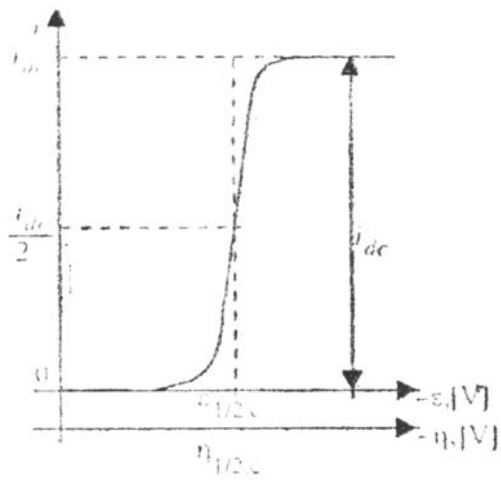


Fig. 1.28. Reprezentarea grafică a ecuației curbei de polarizare pentru o reacție catodică.

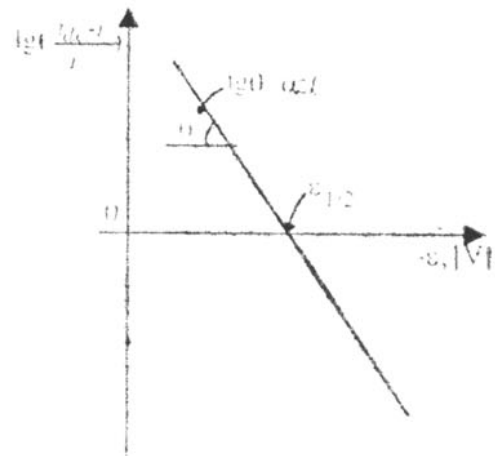


Fig. 1.29. Reprezentarea liniarizată a ecuației curbei de polarizare pentru o reacție catodică (analiza logaritmică a curbei $i = f(\varepsilon)$).

B. Cazul undei anodice. Condiții inițiale: $C^{\circ}_{Ox} = 0$, $C^{\circ}_{Red} \neq 0$. Pentru ca reacția de oxidare să se producă este necesar ca supratensiunea $\eta_i = \varepsilon - \varepsilon_e > 0$, iar reacția de la suprafața electrodului va fi:

$$\mathrm{Red} - ze^- \rightarrow \mathrm{Ox} \qquad (1-164)$$

În această situație componenta catodică a curentului de electroliză poate fi neglijabilă, deci $i_c = 0$ și ecuația (1—142) poate fi scrisă sub forma:

$$i = -i_0 \frac{C^s_{Red}}{C^0_{Red}} \exp\left[(1-\alpha)zf\eta_i\right], \qquad (1-165)$$

de unde:

$$C^s_{Red} = -C^0_{Red} \frac{i}{i_0} \exp\left[-(1-\alpha)zf\eta_i\right]. \qquad (1-166)$$

Dar, conform modelului simplificat al lui Nernst:

$$i = -zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red}), \qquad (1-167)$$

în care, substituind C^s_{Red}, rezultă:

$$i = -zFAK_{Red}C^0_{Red}\left\{1 + \frac{i}{i_0} \exp\left[-(1-\alpha)zf\eta_i\right]\right\}, \qquad (1-168)$$

adică:

$$i\left\{1 - \frac{zFAK_{Red}C^0_{Red}}{i_0} \exp\left[-(1-\alpha)zf\eta_i\right]\right\} = -zFAK_{Red}C^0_{Red}, \qquad (1-169)$$

de unde:

$$i = \frac{-zFAK_{Red}C^0_{Red}}{1 - \frac{zFAK_{Red}C^0_{Red}}{i_0} \exp\left[-(1-\alpha)zf\eta_i\right]}. \qquad (1-170)$$

Dacă $\eta_i \rightarrow \infty$, $i \rightarrow i_{da}$ (intensitatea curentului limită de difuzie anodic) și deci:

$$i_{da} = -zFAK_{Red}C^0_{Red}. \qquad (1-171)$$

La $i = i_{da} = -zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red})$, $C^s_{Red} \rightarrow 0$, ceea ce arată că orice particulă aparținând speciei Red, care ajunge la suprafața electrodului este oxidată instantaneu; prin urmare fluxul de masă este maxim, iar intensitatea curentului este independentă de potențial, dar depinde de concentrația speciei electroactive din soluție, C°_{Red}, fiind deci apță pentru utilizări analitice.

Reluând și substituind în ecuația (1—170) rezultă că:

$$i = \frac{i_{da}}{1 - \frac{i_{da}}{i_0} \exp\left[-(1-\alpha)zf\eta_i\right]}, \qquad (1-172)$$

din care:

$$i - \frac{i_{da}}{i_0} i \exp\left[-(1-\alpha)zf\eta_i\right] = i_{da} \qquad (1-173)$$

sau

$$\frac{i_{da}}{i} = 1 - \frac{i_{da}}{i_0} \exp\left[-(1-\alpha)zf\eta\right]. \qquad (1-174)$$

Prin logaritmare, ecuația (1—174) devine:

$$\ln\left(\frac{i_{da}-i}{i}\right) = -\ln\left(\frac{i_{da}}{i_0}\right) + (1-\alpha)zf\eta. \qquad (1-175)$$

Dacă $\ln\left(\frac{i_{da}-i}{i}\right) = 0$, atunci $\left(\frac{i_{da}-i}{i}\right) = 1$ și $i = i_{da}/2$.

În aceste condiții:

$$\frac{i_{da}}{i_0} = \exp\left[(1-\alpha)zf\eta_{1/2,a}\right] \qquad (1-176)$$

și

$$\eta_{1/2,a} = \frac{1}{(1-\alpha)zf}\ln\left(\frac{i_{da}}{i_0}\right). \qquad (1-177)$$

Substituind acum raportul i_{da}/i_0 în ecuația (1—174), se obține:

$$i = \frac{i_{da}}{1+\exp\left[(1-\alpha)zf(\eta_i - \eta_{1/2,a})\right]} \qquad (1-178)$$

unde $\eta_i = \varepsilon - \varepsilon_e$; $\eta_{1/2,a} = \varepsilon_{1/2,a} - \varepsilon_e$; $\eta_i - \eta_{1/2,a} = \varepsilon - \varepsilon_{1/2,a}$, și deci:

$$i = \frac{i_{da}}{1+\exp\left[(1-\alpha)zf(\varepsilon - \varepsilon_{1/2,a})\right]}, \qquad (1-179)$$

care, după rearanjare și logaritmare devine:

$$\ln\left(\frac{i_{da}-i}{i}\right) = -(1-\alpha)zf\varepsilon_{1/2,a} + (1-\alpha)zf\varepsilon \qquad (1-180)$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} - \frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln\left(\frac{i_{da}-i}{i}\right), \qquad (1-181)$$

care reprezintă *ecuația curbei anodice*. Această ecuație poate fi utilizată pentru trasarea grafică a curbei de polarizare pentru cazul unei reacții anodice. Astfel, pentru $z = 1$ și $\alpha = 0{,}5$, curba de polarizare anodică este reprezentată în figura 1.30., iar în figura 1.31. este prezentată forma liniarizată a ecuației (1—181) care este foarte utilă pentru determinarea potențialului de semiundă $\varepsilon_{1/2,a}$, cât și a parametrilor cinetici, având în vedere că $\operatorname{tg}\theta = (1-\alpha)zf$.

Curba mixtă anodică-catodică pentru un sistem lent este reprezentată în figura 1.32., caz în care $C^\circ_{Ox,\,Red} \neq 0$. Se poate observa că atunci când reacția se desfășoară într-un sens, reacția inversă are viteză neglijabilă. Din acest motiv, sistemele lente se numesc *sisteme ireversibile*.

Curbele de polarizare sau $i = f(\varepsilon)$, catodică și anodică, obținute pentru un sistem lent, sunt caracterizate prin:

— prezența curenților limită de difuzie anodic și catodic, i_{da} și respectiv i_{dc}, care prezintă o dependență liniară față de concentrația speciei electroactive din soluție, $C^\circ_{Ox,\,Red}$, motiv pentru care sunt utilizați în scopuri analitice cantitative;

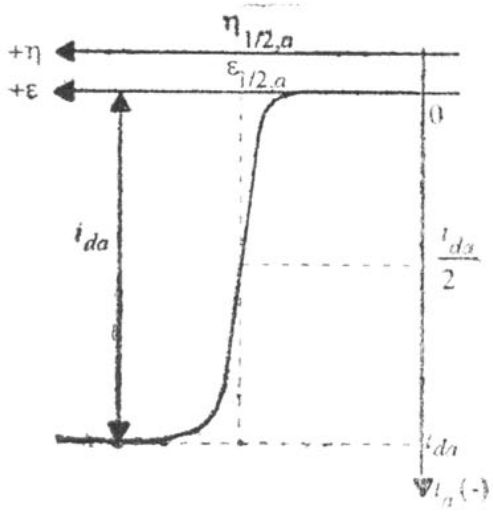


Fig. 1.30. Reprezentarea grafică a ecuației curbei de polarizare pentru o reacție anodică.

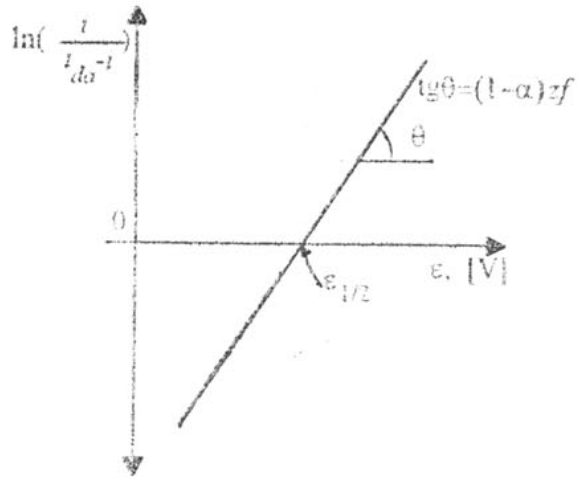


Fig. 1.31. Reprezentarea liniarizată a ecuației curbei de polarizare pentru o reacție anodică (analiza logaritmică a curbei $i = f(\varepsilon)$).

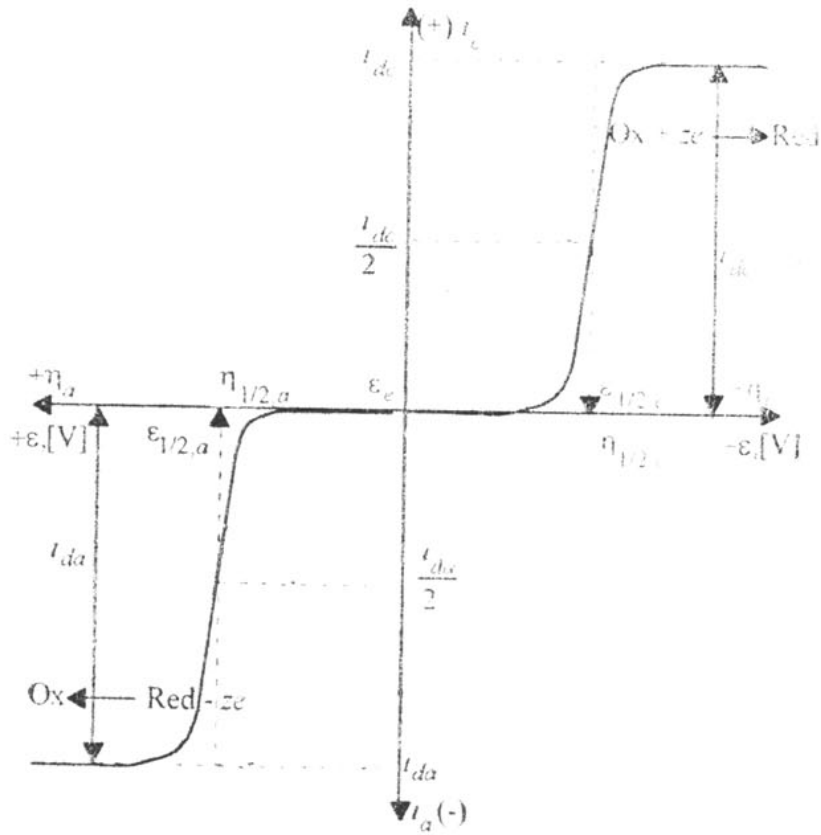


Fig. 1.32. Curba de polarizare mixtă, anodică-catodică pentru un sistem electrochimic lent.

— potențialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$, care reprezintă valoarea potențialului electrodului de lucru pentru care intensitatea curentului de electroliză devine jumătate din valoarea intensității curentului limită de difuzie, $i = i_d/2$, depinde de condițiile hidrodinamice ($K_{Ox,\,Red}$) și de constanta de

viteză standard k°. Astfel, dacă se consideră $\alpha = 0{,}5$ și $C^\circ_{Ox} = C^\circ_{Red}$, pentru un sistem lent, supratensiunea catodică poate fi scrisă sub forma:

$$\eta_{1/2,c} = -\frac{RT}{\alpha zF}\ln\left(\frac{i_{dc}}{i_0}\right) = -\frac{RT}{0{,}5zF}\ln\left(\frac{zFAK_{Ox}C^0_{Ox}}{zFAk^0C^0_{Ox}}\right) = -\frac{RT}{0{,}5zF}\ln\left(\frac{K_{Ox}}{k^0}\right) \tag{1—182}$$

și analog, supratensiunea anodică poate fi scrisă sub forma:

$$\eta_{1/2,a} = \frac{RT}{0{,}5zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{k^0}\right). \tag{1—183}$$

Prin definiție, un sistem lent este un sistem cu constantă de viteză standard foarte mică, deci când $k^\circ \ll K_{Ox,\,Red}$. În această situație, reacția electrochimică este mai lentă decât transferul de masă în stratul de difuzie, ceea ce conduce la o serie de consecințe și caracteristici:

— dacă $|\eta_{1/2}| > 0$, procesul se desfășoară cu viteză apreciabilă numai pentru supratensiuni mari;

— $\eta_{1/2}$ depinde de $K_{Ox,\,Red}$ și depinde deci de condițiile hidrodinamice. În cazul unor electrozi cu geometrii adecvate, în cazul unui electrod picător de mercur, $\eta_{1/2}$ și respectiv $\varepsilon_{1/2}$, depinde de înălțimea coloanei de mercur; în cazul unui electrod disc-rotitor $\eta_{1/2}$, respectiv $\varepsilon_{1/2}$ depinde de viteza de rotire a electrodului, iar pentru un electrod tubular de viteza de curgere a soluției;

$$-\Delta\eta_{1/2} = |\eta_{1/2,c} - \eta_{1/2,a}| = |\varepsilon_{1/2,c} - \varepsilon_{1/2,a}| \gg 0.$$

1.8.5. Deducerea ecuațiilor curbelor $i = f(\varepsilon)$ în condițiile regimului staționar de difuziune pentru un sistem rapid [1, 11, 12, 35]

Ecuațiile curbelor de polarizare, $i = f(\varepsilon)$, pentru un sistem rapid, în condițiile regimului staționar de difuzie, corelează o serie de variabile ca: i, ε, C^s_{Ox}, C^s_{Red}, C°_{Ox} și C°_{Red}. În acest sens se pornește de la ecuația Butler-Volmer scrisă sub forma:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C^s_{Ox}}{C^0_{Ox}}\exp(-\alpha zf\eta) - \frac{C^s_{Red}}{C^0_{Red}}\exp[(1-\alpha)zfn]. \tag{1—184}$$

Prin definiție, un sistem rapid este un sistem electrochimic cu constanta de viteză standard foarte mare: $k^0 \gg K_{Ox,\,Red}$, deci relația electrochimică (transferul eterogen de sarcină) este mai rapidă decât transferul de masă prin difuzie. Din aceste precizări rezultă următoarele consecințe:

$i_0 \gg i_{dc}$, i_{da} și deci $i/i_0 \approx 0$, pentru sisteme rapide;

$i_0 \sim k^\circ$; i_{dc}, $i_{da} \sim K_{Ox,\,Red}$, deci relația (1—184) devine:

$$\frac{C^s_{Ox}}{C^0_{Ox}}\exp(-\alpha zf\eta) = \frac{C^s_{Red}}{C^0_{Red}}\exp[(1-\alpha)zfn] \tag{1—185}$$

sau

$$\frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}} = \frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}} \exp(\alpha z f \eta) = \frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}} \exp[\alpha z f(\varepsilon - \varepsilon_e)]. \qquad (1-186)$$

dar

$$\varepsilon_e = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}}\right). \qquad (1-187)$$

În aceste condiții, ecuația (1—187) devine:

$$\frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}} = \frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}}\left[(\varepsilon - \varepsilon^{0'}) - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}}\right)\frac{zF}{RT}\right]. \qquad (1-188)$$

Logaritmând ecuația (1—188), se obține:

$$\ln\left(\frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}}\right) = \ln\left(\frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}}\right) + \frac{zF}{RT} - \ln\left(\frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}}\right), \qquad (1-189)$$

respectiv:

$$\ln\left(\frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}}\right) = \frac{zF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon^{0'}), \qquad (1-190)$$

de unde:

$$\varepsilon_{1/2,c} = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}}\right). \qquad (1-191)$$

Așa cum s-a arătat anterior, rezultă că pentru un sistem rapid potențialul electrodului este corelat cu concentrația speciilor electroactive la suprafața electrodului prin intermediul ecuației lui Nernst. Această concluzie are următoarea semnificație: existența unui gradient de concentrație la o distanță față de electrod $x = 0$, implică existența unei stări de polarizare, stare în care C^s_{Ox} și C^s_{Red} se modifică, astfel încât să fie satisfăcută ecuația lui Nernst în raport cu aceste concentrații. Datorită lor are loc transportul de masă prin difuzie, tinzând să omogenizeze soluția. Tendința omogenizării este compensată permanent de reacția electrochimică care controlează efectele difuziunii și pentru care la $x = 0$ raportul concentrațiilor se menține la valori concordante cu relația lui Nernst. Astfel de sisteme se numesc *rapide*, iar procesele electrochimice se numesc *procese reversibile*.

A. Cazul reacției catodice reversibile. Se consideră reacția de reducere de electrod reversibilă:

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (1-192)$$

pentru care inițial $C^\circ_{Ox} \neq 0$ și $C^\circ_{Red} = 0$, $\eta = \varepsilon - \varepsilon_e < 0$, iar potențialul electrodului de lucru este descris de ecuația (1—190).

În aceste condiții afirmația lui Nernst presupune că în interiorul stratului de difuzie concentrația speciei electroactive variază liniar cu

distanța față de electrod, intensitatea curentului fiind proporțională cu panta profilului concentrație—distanță, adică:

$$i = zFAK_{Ox}(C^0_{Ox} - C^s_{Ox}) = zFAK_{Ox}C^0_{Ox} - zFAK_{Ox}C^s_{Ox} = i_{d_c} - zFAK_{Ox}C^s_{Ox}, \tag{1—193}$$

de unde:

$$C^s_{Ox} = \frac{i_{d_c} - i}{zFAK_{Ox}}. \tag{1—194}$$

Relația dintre concentrația la suprafața electrodului și intensitatea curentului poate fi exprimată în termenii unui profil concentrație—distanță și pentru Red:

$$i = -zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red}), \tag{1—195}$$

dar, inițial $C^0_{Red} = 0$ și deci:

$$i = zFAK_{Red}C^s_{Red}, \tag{1—196}$$

de unde:

$$C^s_{Red} = \frac{i}{zFAK_{Red}}. \tag{1—197}$$

Substituind relațiile (1—194) și (1—197) în ecuația (1—190) se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{i_{d_c} - i}{i}\right) + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{K_{Ox}}\right). \tag{1—198}$$

Dacă se pune condiția ca $\ln\left(\frac{i_{d_c} - i}{i}\right) = 0$, atunci $\frac{i_{d_c} - i}{i} = 1$, lucru care se întâmplă atunci când $i = i_{d_c}/2$, caz în care:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2,c} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{i_{d_c} - i}{i}\right), \tag{1—199}$$

deoarece:

$$\varepsilon_{1/2,c} = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{K_{Ox}}\right). \tag{1—200}$$

Ecuațiile (1—198) și (1—199) reprezintă forme ale ecuației curbei $i = f(\varepsilon)$ corespunzătoare unei reacții de reducere a speciei Ox la catod în condițiile regimului staționar de difuzie, pentru un sistem rapid. Pentru sisteme rapide este posibil ca $K_{Ox} = K_{Red}$ și deci $\varepsilon_{1/2,c} = \varepsilon^{0'}$. Reprezentând grafic variația termenului logaritmic $\ln\left(\frac{i_{d_c} - i}{i}\right)$ în funcție de ε se obține o dreaptă mai abruptă decât în cazul sistemelor ireversibile. Pentru sistemele reversibile aceasta este $\operatorname{tg}\theta = zF/RT$, ceea ce dovedește că $\alpha < 1$. De asemenea, pentru sistemele rapide, potențialul de semiundă nu depinde de condițiile hidrodinamice în care evoluează sistemul.

B. Cazul reacției anodice reversibile. În această situație se consideră reacția de oxidare reversibilă de electrod:

$$\text{Red} - ze^- \leftrightarrows \text{Ox} \tag{1—201}$$

pentru care inițial $C^0_{Red} \neq 0$ și $C^0_{Ox} = 0$, $\eta_i = \varepsilon - \varepsilon_e > 0$, iar potențialul electrodului de lucru este descris de ecuația (1—190).

Conform ecuației Nernst avem:

$$i = -zFAK_{\mathrm{Red}}(C^0_{\mathrm{Red}} - C^s_{\mathrm{Red}}) = -zFAK_{\mathrm{Red}}C^0_{\mathrm{Red}} + zFAK_{\mathrm{Red}}C^s_{\mathrm{Red}} =$$

$$= i_{da} + zFAK_{\mathrm{Red}}C^s_{\mathrm{Red}}, \qquad (1-202)$$

de unde:

$$C^s_{\mathrm{Red}} = \frac{i - i_{da}}{zFAK_{\mathrm{Red}}}. \qquad (1-203)$$

Relația dintre concentrația la suprafața electrodului și intensitatea curentului de electroliză poate fi exprimată și în termenii unui profil concentrație—distanță și pentru Ox:

$$i = zFAK_{\mathrm{Ox}}(C^0_{\mathrm{Ox}} - C^s_{\mathrm{Ox}}) = -zFAK_{\mathrm{Ox}}C^s_{\mathrm{Ox}} \qquad (1-204)$$

deoarece $C^\circ_{\mathrm{Ox}} = 0$, și deci:

$$C^s_{\mathrm{Ox}} = -\frac{i}{zFAK_{\mathrm{Ox}}}. \qquad (1-205)$$

În aceste condiții substituind (1—203) și (1—205) în ecuația (1—190), se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{i}{i_{da} - i}\right) - \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{\mathrm{Red}}}{K_{\mathrm{Ox}}}\right). \qquad (1-206)$$

Dacă se pune condiția ca $\ln\left(\frac{i}{i_{da} - i}\right) = 0$, ceea ce înseamnă că $\frac{i}{i_{da} - i} = 1$, lucru care se întâmplă atunci când $i = i_{da}/2$, atunci:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2,a} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{i}{i_{da} - i}\right), \qquad (1-207)$$

deoarece:

$$\varepsilon_{1/2,a} = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{\mathrm{Red}}}{K_{\mathrm{Ox}}}\right). \qquad (1-208)$$

Ecuațiile (1—206) și (1—207) reprezintă forme ale ecuației curbei $i = f(\varepsilon)$ corespunzătoare unei reacții de oxidare a speciei Red la anod în condițiile regimului staționar de difuzie.

C. Cazul reacției mixte anodice-catodice, reversibile. De această dată trebuie corelate mărimile amintite anterior: i, ε, C^s_{Ox}, C^s_{Red}, C°_{Ox}, C°_{Red} cu precizarea că $C^\circ_{\mathrm{Ox}} \neq 0$ și $C^\circ_{\mathrm{Red}} \neq 0$, iar potențialul electrodului este descris de ecuația (1—190). Conform condiției Nernst:

$$i = zFAK_{\mathrm{Ox}}(C^0_{\mathrm{Ox}} - C^s_{\mathrm{Ox}}) = i_{dc} - zFAK_{\mathrm{Ox}}C^s_{\mathrm{Ox}}, \qquad (1-209)$$

din care:

$$C^s_{\mathrm{Ox}} = \frac{i_{dc} - i}{zFAK_{\mathrm{Ox}}}. \qquad (1-210)$$

Analog:

$$i = -zFAK_{\mathrm{Red}}(C^0_{\mathrm{Red}} - C^s_{\mathrm{Red}}) = i_{da} + zFAK_{\mathrm{Red}}C^s_{\mathrm{Red}}, \qquad (1-211)$$

de unde:

$$C^s_{Red} = \frac{i - i_{da}}{zFAK_{Red}}. \qquad (1-212)$$

Substituind concentrațiile la suprafața electrodului C^s_{Ox} și C^s_{Red} din relațiile (1—210) și (1—212) în ecuația (1—190) se obține ecuația:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{K_{Red}}{K_{Ox}} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_{dc} - i}{i - i_{da}} \right), \qquad (1-213)$$

în care, primii doi termeni din membrul drept sunt independenți de concentrație. Dacă se pune condiția ca $\ln \left(\frac{i_{dc} - i}{i - i_{da}} \right) = 0$, atunci $\left(\frac{i_{dc} - i}{i - i_{da}} \right) = 1$, lucru care se întâmplă atunci când $i = (i_{dc} + i_{da})/2$, caz în care:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2,c} = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{K_{Red}}{K_{Ox}} \right), \qquad (1-214)$$

și ecuația (1—214) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_{dc} - i}{i - i_{da}} \right). \qquad (1-215)$$

Atunci când $i = 0$, ecuația (1—215) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_e = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C^0_{Ox}}{C^0_{Red}} \right). \qquad (1-216)$$

Potențialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ este independent de concentrație și este posibil ca $K_{Red} \approx K_{Ox}$, de unde rezultă că $\varepsilon_{1/2} \approx \varepsilon^{0'}$ pentru toate cazurile abordate aici pentru sisteme rapide.

Ecuațiile (1—213) și (1—215) reprezintă forme ale ecuației curbei de polarizare $i = f(\varepsilon)$ mixte, anodice-catodice. În figura 1.33. sunt prezentate aceste curbe.

Așa cum s-a arătat anterior, potențialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, este o mărime caracteristică unei specii pentru un electrod dat, într-un anumit mediu. Dacă coeficienții de difuzie ai formei reduse și oxidate ale cuplului sunt identici, adică $D_{Ox} = D_{Red}$, atunci $\varepsilon_{1/2}$ este foarte apropiat de ε^0. Așa cum sugerează figurile 1.28, 1.30 și 1.32, la potențiale mai negative decât ε_e se manifestă energii mai mari, energii necesare reducerii speciei Ox în timp ce la potențiale mai pozitive decât ε_e, se manifestă energii mai mari de oxidare a speciei Red.

Dacă constanta de viteză standard $k^0 \approx K_{Ox, Red}$ atunci sistemul este considerat *cvasireversibil*.

Toate ecuațiile prezentate până în acest moment sunt valabile dacă reacției electrochimice nu i se suprapune o reacție chimică competitivă sau fenomene de adsorbție. Pe de altă parte, trebuie avut în vedere că fenomenul transportului de masă prin difuzie nu este singurul care poate limita viteza unui proces de electrod.

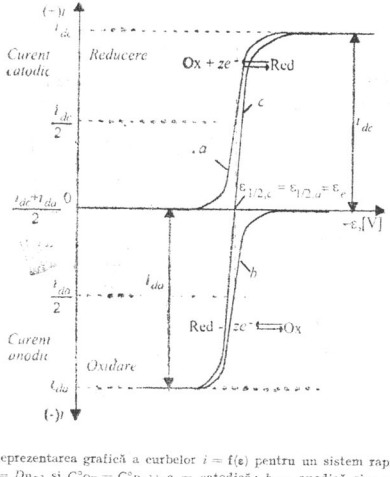


Fig. 1.33. Reprezentarea grafică a curbelor $i = f(\varepsilon)$ pentru un sistem rapid pentru care $D_{Ox} = D_{Red}$ și $C°_{Ox} = C°_{Red}$: *a* — catodică; *b* — anodică și *c* — mixtă.

1.8.6. Reacții chimice cuplate

Reacțiile eterogene cu transfer de electroni sunt însoțite adesea de reacții chimice care nu implică transfer de electroni cu electrodul. Aceste reacții însoțitoare sunt denumite *reacții chimice competitive* sau *reacții chimice cuplate*, deoarece acestea sunt cuplate cu reacția primară de electrod. Reactanții sau produșii reacției de electrod pot reacționa chimic cu alte specii din soluție, modificându-li-se astfel concentrația în soluție, lucru care va conduce atât la modificarea formei curbelor $i = f(\varepsilon$, cât și a parametrilor caracteristici acestora (potențialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ și curenții limită) [1, 8, 11].

În astfel de situații, când specia electroactivă din soluție poate fi angajată anterior, simultan sau posterior într-o reacție chimică, ecuația $i = f(\varepsilon)$ corespunzătoare procesului de electrod va trebui să includă în plus și constantele echilibrelor competitive (de aciditate, bazicitate, stabilitate a complecșilor). Acest fapt indică, de altfel, posibilitatea determinării constantelor de echilibru prin metode electrochimice.

Totalitatea secvențelor reacției care se produce la suprafața unui electrod poartă denumirea de *mecanism de reacție*. Un mecanism al unei reacții de electrod se notează printr-un acronim, care descrie secvențele de reacție, format prin asocierea literelor E și C, unde prin convenție, cu E se notează o reacție cu transfer de electroni, iar prin *C* reacția chimică cuplată.

Cele mai reprezentative mecanisme ale unor reacții de electrod sunt prezentate schematic în figura 1.34, iar în continuare vor fi discutate și exemplificate asemenea mecanisme.

A. Mecanisme de reacție CE (reacția chimică precede reacția electrochimică)

$$Y \Leftrightarrow Ox \qquad (1-217)$$

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (1-218)$$

Aici specia electroactivă Ox este generată printr-o reacție chimică care precede transferul de electroni la suprafața electrodului. Un exemplu de asemenea mecanism îl constituie reducerea formaldehidei pe mercur în soluții apoase.

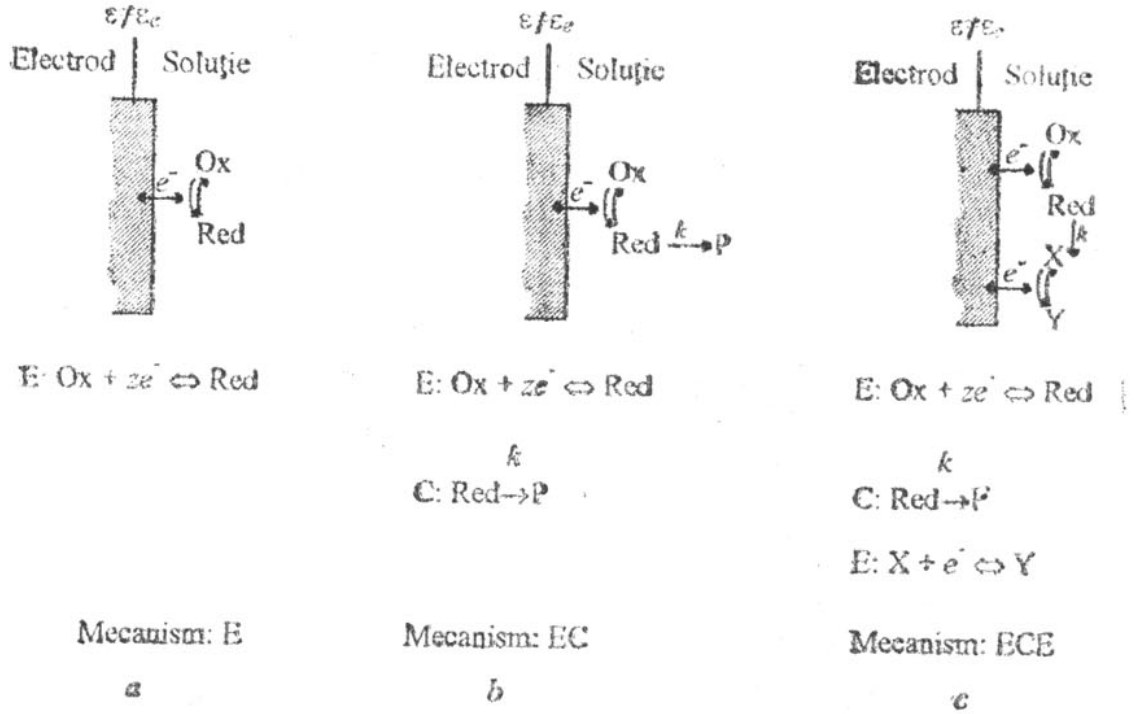


Fig. 1.34. Reprezentarea schematică a mecanismului unei reacții de electrod: *a* — reacție electrochimică simplă cu transfer eterogen la suprafața electrod-soluție; *b* — mecanism EC; *c* — mecanism ECE; C — chimic; E — electrochimic.

Formaldehida există ca o formă hidratată nereductibilă $H_2C(OH)_2$, în echilibru cu forma reductibilă $H_2C=O$:

$$H_2C(OH)_2 \rightleftharpoons H_2C=O + H_2O \qquad (1-219)$$

Valoarea constantei echilibrului (1—219) favorizează forma hidratată. Astfel, reacția (1—219) precede reducerea $H_2C=O$ și, în anumite condiții, intensitatea curentului va fi guvernată de cinetica acestei reacții, urmând ca acest curent să fie denumit *curent cinetic*. Alte exemple ale acestui caz

implică reducerea unor acizi slabi și a anionilor bază conjugată, reducerea aldozelor și reducerea unor compuși metalici.

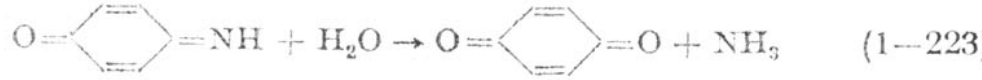
B. Mecanisme de reacție EC (reacția chimică urmează reacției electrochimice):

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (1-220)$$

$$Red \Leftrightarrow X \qquad (1-221)$$

În acest caz produsul reacției de electrod, Red, reacționează, de exemplu, cu solventul pentru a produce o specie care este neelectroactivă la potențiale la care se produce reducerea speciei Ox. Un exemplu în acest sens îl constituie schema de oxidare a paraaminofenolului (PAP) pe un electrod de platină în soluții apoase acide:

$$HO-C_6H_4-NH_2 \rightleftharpoons O=C_6H_4=NH + 2H^+ + 2e^- \qquad (1-222)$$



$$O=C_6H_4=NH + H_2O \rightarrow O=C_6H_4=O + NH_3 \qquad (1-223)$$

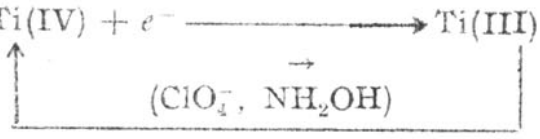
unde specia QI (chinonimină) formată inițial printr-un transfer de electroni, este urmată de reacția de hidroliză ce conduce la benzochinonă (BQ), care nici nu se reduce nici nu se oxidează la aceste potențiale.

C. Reacții catalitice EC'

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (1-224)$$

$$Red + ze^- \rightarrow Ox + Y \qquad (1-225)$$

Un tip special de mecanism de reacție EC implică reacția produsului reacției electrochimice cu o specie neelectroactivă Z, în soluție, în vederea regenerării speciei Ox. Dacă specia Z este prezentă într-un exces mare în comparație cu Ox, atunci ecuația (1—225) reprezintă o pseudoreacție de ordinul întâi. Un exemplu al acestui caz îl reprezintă reducerea Ti(IV) în prezența unei substanțe (de exemplu NH_2OH sau ClO_4^-), care poate oxida Ti(III):



(1—226)

D. Mecanism de reacție ECE

$$Ox_1 + z_1e^- \Leftrightarrow Red_1 \qquad \varepsilon_1^\circ \qquad (1-227)$$

$$Red_1 + ze^- \rightarrow Ox_2 \qquad (1-228)$$

$$Ox_2 + z_2e^- \Leftrightarrow Red_2 \qquad \varepsilon_2^\circ \qquad (1-229)$$

Când produsul reacției chimice care urmează este o specie electroactivă la potențialele reacției cu transfer de electroni (1—227), o a doua reacție cu transfer de electroni poate avea loc. Un exemplu al acestui caz îl constituie reducerea unui compus halonitriloaromatic într-un mediu aprotic

(de exemplu, în amoniac lichid sau N, N-dimetilformamidă), când reacția care se produce este:

E $$XC_6H_4NO_2 + e^- \Leftrightarrow XC_6H_4NO_2^{\cdot -} \quad (1-230)$$

C $$XC_6H_3NO_2^{\cdot -} \rightarrow X^- + C_6H_4NO_2 \quad (1-231)$$

E $$C_6H_4NO_2 + e^- \Leftrightarrow {}^-C_6H_4NO_2 \quad (1-232)$$

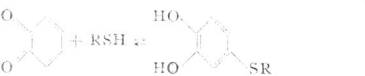
C $$^-C_6H_4NO_2 + H^+ \rightarrow C_6H_5NO_2 \quad (1-233)$$

(X = Cl, Br, I).

Întrucât protonarea urmează după a doua etapă cu transfer de sarcină, acesta este de fapt un mecanism ECEC.

Un alt exemplu caracteristic al acestui caz îl constituie oxidarea catecholului în prezența tiolului:

E: (1—234)



C: (1—235)

E: (1—236)

Sunt posibile și alte scheme de reacție, de exemplu, atunci când produsul de reacție se cuplează cu un reactant. Multe dintre acestea pot fi tratate ca și combinații sau variante ale cazurilor de mai sus. Comportarea va depinde de reversibilitatea sau ireversibilitatea transferului de electroni și a reacțiilor omogene (adică importanța reacției inverse). De exemplu, subclase de reacții EC pot fi deosebite ca depinzând de faptul că reacțiile sunt reversibile *r*, cvasi-reversibile *q* sau ireversibile *i*, prin urmare mecanismele pot fi: E_rC_r, E_rC_i, E_qC_i etc.

De pe la mijlocul anilor '60 s-a manifestat un mare interes înregistrându-se și succese în elucidarea schemelor complexe de reacție prin aplicarea metodelor electrochimice, împreună cu identificarea intermediarilor prin tehnici spectrometrice. Un asemenea exemplu complex îl reprezintă reducerea nitrobenzenului ($PhNO_2$) la fenilhidroxilamină în amoniac lichid, în prezența donorului de protoni (ROH), care a fost analizată ca un proces EECCEEC, adică:

E: $$PhNO_2 + e^- \Leftrightarrow PhNO_2^{\cdot -} \quad (1-237)$$

E: $$PhNO_2^{\cdot -} + e^- \Leftrightarrow PhNO_2^{2-} \quad (1-238)$$

C: $$PhNO_2^{2-} + ROH \Leftrightarrow PhNO_2H^- + RO^- \quad (1-239)$$

C : $PhNO_2H^- \rightarrow PhNO$ (nitrobenzen) $+ HO^-$ (1—240)

E : $PhNO + e^- \Leftrightarrow PhNO^{-\cdot}$ (1—241)

E : $PhNO^{-\cdot} + e^- \Leftrightarrow PhNO^{2-}$ (1—242)

C : $PhNO^{2-} + 2ROH \rightarrow PhNHOH + 2RO^-$ (1—243)

În general, se poate scoate în evidență că o reacție chimică perturbatoare poate afecta parametrul măsurat al reacției directe (de exemplu, intensitatea curentului limită sau de pic în voltametrie), potențialele caracteristice reacției directe (de exemplu, $\varepsilon_{1/2}$ sau ε_p) și parametrii inverși (de exemplu, i_{pa}/i_{pc}). O înțelegere calitativă a modului în care diferitele tipuri de reacții afectează diferiții parametrii ai unei tehnici date este utilă în alegerea schemelor de reacție posibile pentru analiza mult mai detaliată și cantitativă.

1.8.7. **Fenomene de adsorbție**

1.8.7.1. *Aspecte generale*

Așa cum s-a menționat anterior în secțiunea 1.4., anumiți ioni dizolvați în soluții de electroliți pot fi adsorbiți pe suprafața unui electrod, afectând în mod semnificativ atât structura, cât și proprietățile stratului dublu electric. Același fenomen poate fi cauzat și de molecule neutre, în special cele care poartă moment de dipol. Natural, moleculele de solvent sunt adsorbite și ele și, de fapt, adsorbția solutului este o dizlocuire în care moleculele solventului sunt înlocuite cu moleculele solutului la suprafața electrodului. Această imagine simplă clarifică de ce în chimia electroorganică fenomenele de adsorbție sunt mereu mai importante în mediu apos decât în cel neapos. În acest sens, se poate arăta că energia implicată în dizolvarea unei molecule de solvent organic adsorbite anterior pe electrod de către o moleculă de solvent organic este adesea mai mică decât cea implicată în dizlocuirea moleculelor de apă.

Moleculele unei substanțe adsorbite pe un electrod, de obicei, nu dizlocuiesc toate moleculele de solvent. Concentrația de suprafață, notată cu Γ (moli $\cdot$ cm^{-2}) este deci mai mică decât valoarea maximă Γ_m teoretic posibilă. Cele două concentrații Γ și Γ_m sunt legate prin intermediul izotermei de adsorbție. Expresia ce formulează această relație implică tipurile de interacție dintre molecule și electrod și cele dintre moleculele însele în stare adsorbită.

Au fost propuse mai multe izoterme corespunzătoare diferitelor variante ale problemei. Una dintre cele mai utilizate izoterme este izoterma Langmuir :

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{C_0}{C_0 + a}, \qquad (1—244)$$

unde : C_0 este concentrația substanței dizolvate ; a — o constantă caracteristică compusului adsorbit.

Când se modifică potențialul de electrod se modifică și Γ_m. În mod specific, la un potențial suficient de negativ sau de pozitiv, atracția ioni-

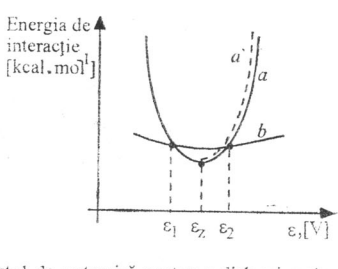


Fig. 1.35. Variația energiei de interacție (în valoare absolută) *a* — între electrod și ionii unui electrolit; *b* — între electrod și o substanță neutră bipolară. Curba *a* corespunde unui electrolit al cărui anion este adsorbit specific pe electrod. În afara domeniului de potențiale $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, ionii electrolitului sunt adsorbiți de preferință față de substanța neutră.

lor de către electrod devine destul de puternică pentru a dizlocui moleculele adsorbite natural. Acest lucru este ilustrat în figura 1.35., care pe de altă parte, prezintă variația energiei de interacțiune între electrod și o moleculă neutră dipolară și, astfel, între electrod și ionii electrolitului. Ordinul de mărime al energiilor implicate este în general de câteva kcal · $\cdot$ mol^{-1} pentru soluții apoase.

Principalele date referitoare la efectul câmpului electric asupra adsorbției ionilor și a moleculelor neutre sunt cele de capacitate diferențială și de aceea ele vor constitui obiectivul discuției prezentate în continuare.

1.8.7.2. *Curbe electrocapilare*

Majoritatea studiilor referitoare la fenomenul de adsorbție au fost realizate la electrodul de mercur, deoarece la acest electrod lichid coeficientul de tensiune superficială γ, care este dependent de fenomenul de adsorbție, poate fi măsurat ușor cu ajutorul unui electrometru Lippman, într-un domeniu larg de valori. Reprezentarea grafică a variației coeficientului de tensiune superficială în funcție de potențialul aplicat electrodului de lucru poartă denumirea de *curbă electrocapilară* (fig. 1.36.). Pentru soluția unui electrolit care nu conține ioni ce se pot adsorbi specific, curba electrocapilară este o parabolă (fig. 1.37 A, *a*). Punctul de pe această curbă unde coeficientul de tensiune superficială este maxim este un punct important și este denumit maxim electrocapilar (ECM), iar potențialul corespunzător acestuia este denumit potențial al sarcinii de zero (PZC), notat ε_z, pentru un anumit sistem electrochimic, unde $\sigma^M = \sigma^s = 0$. La potențiale mai negative suprafața este încărcată pozitiv.

Panta acestui tip de curbe care are forma unei parabole este egală, în orice punct al acesteia, cu sarcina electrică luată cu semn negativ la stratul dublu electric al interfeței electrod-soluție. Pe ramura catodică raportul $d\gamma/d\varepsilon$ este pozitiv, astfel că σ^M este negativ, iar mercurul conține exces de electroni. Pe ramura anodică raportul $d\gamma/d\varepsilon$ este negativ și în mod corespunzător σ^M este pozitiv, deci pe electrod există un deficit de electroni sau un exces de ioni pozitivi.

Este important de subliniat faptul că absența stratului dublu electric caracteristică pentru maximul electrocapilar, nu implică lipsa unui potențial electric între faza metalică și soluție, din următoarele considerente:

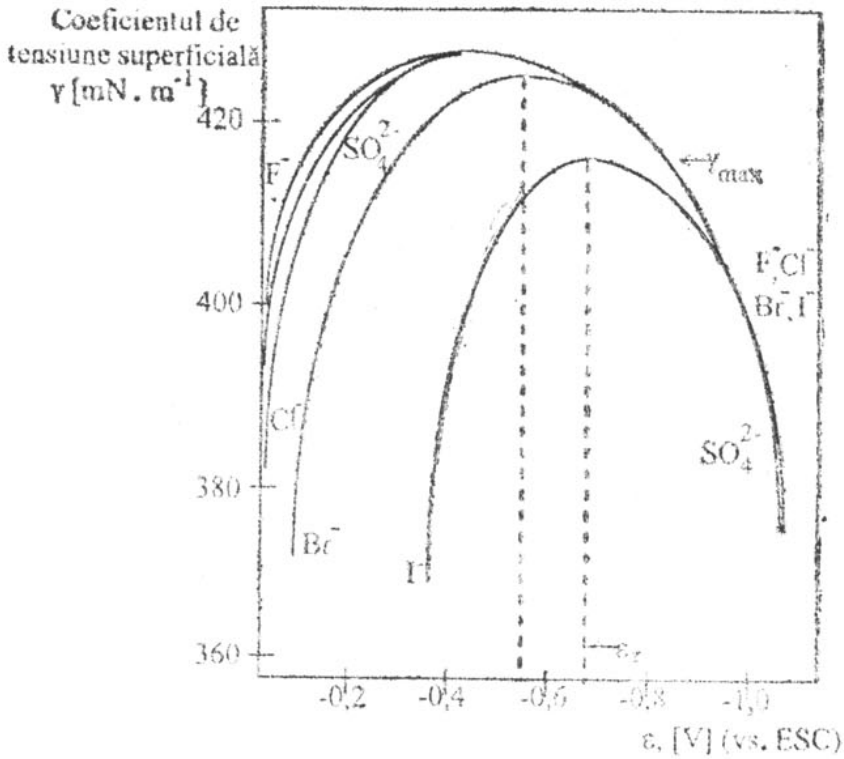


Fig. 1.36. Curbele electrocapilare pentru soluții apoase 0,1 *M* de KF, KCl, KBr, KI și K_2SO_4, obținute prin metoda timpului de picurare [12].

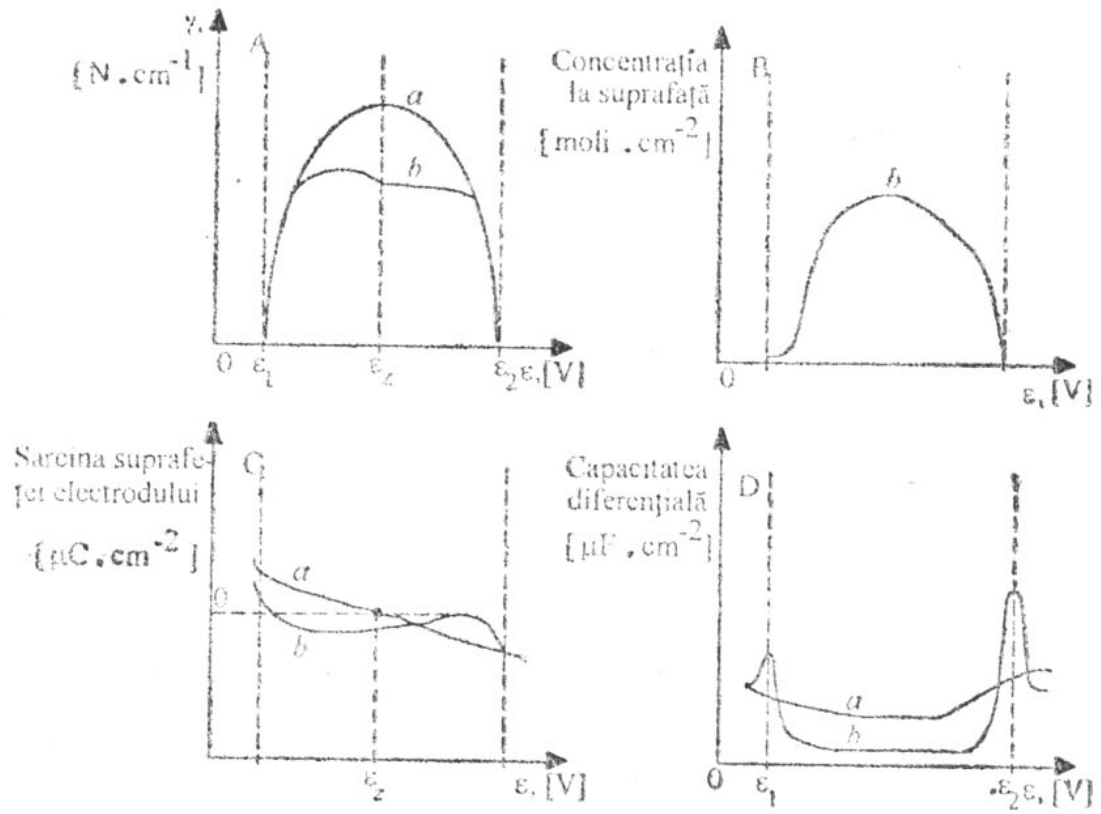


Fig. 1.37. Variația în funcție de potențialul aplicat electrodului a: *A* — coeficientului de tensiune superficială γ; *B* — concentrației superficiale a substanței neutre adsorbite; *C* — densității de sarcină la suprafața electrodului; *D* — capacității diferențiale a electrodului [26]

— Un anumit ion prezintă o tendință mai mare de adsorbție decât ionul de semn opus și astfel ionul adsorbit pe suprafața mercurului va forma un strat dublu electric în soluție cu ioni de semn opus chiar în condițiile lipsei sarcinilor de la maximul electrocapilar. La acest strat dublu va exista o diferență de potențial electric.

— Soluția poate conține molecule dipolare (solventul) care pot fi orientate prin forțe de adsorbție pe suprafața metalică. Acest strat de dipoli este echivalent cu un strat dublu electric căruia îi este asociată o cădere de potențial (potențialul de suprafață). Deci se poate trage concluzia că datorită adsorbției specifice a unor ioni sau adsorbției dipolilor de apă sau de alt solvent, nu se pot crea condiții pentru o interfață lipsită de exces de sarcină electrică, deci nu se poate obține o interfață care să aibă un potențial egal cu zero. Această concluzie arată că nu pot fi obținuți electrozi de referință al căror potențial de electrod să fie zero absolut și deci nu există electrozi cu ajutorul cărora să se determine potențialul absolut de electrod.

Potențialul sarcinii zero, ε_z, măsurat în raport cu un electrod de referință poate fi același, indiferent de natura și concentrația unor electroliți sau variază puternic în cazul altor electroliți. Valorile pentru ε_z au fost determinate de către diferiți autori cu precizie acceptabilă, înlăturându-se pe cât posibil potențialele de difuzie ce apar între electrodul de referință și cel de mercur.

Importanța generală a potențialului sarcinii nule ca proprietate electrochimică importantă a metalelor a fost pusă în evidență prima dată de către Frumkin [36] și mai apoi de către Antropov [37] și Ersler [38], care au arătat că această mărime influențează mai ales viteza de reacție electrochimică și adsorbția la electrozi.

Dacă soluției unui electrolit care nu conține specii adsorbabile i se adaugă cantități foarte mici de substanță adsorbabilă (de exemplu, $1 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ L^{-1}), atunci curba electrocapilară se aplatizează datorită adsorbției între potențialele ε_1 și ε_2 (fig. 1.37. A, *b*), în timp ce în afara acestei zone de potențiale substanța este adsorbită.

În obținerea acestor curbe electrocapilare se presupune că echilibrul a fost realizat și important este faptul că nu se produce transfer de sarcină la suprafața electrodului (electrod polarizat ideal). Dacă echilibrul a fost atins, fenomenul de adsorbție poate fi studiat termodinamic, și din tratarea termodinamică rezultă expresia relației lui Gibbs pentru concentrația superficială a substanței neutre:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{\partial(\ln C^0)}. \qquad (1-245)$$

Din această ecuație este obținută modificarea lui Γ cu potențialul electrodului (fig. 1.37. B).

1.8.7.3. *Densitatea de sarcină și capacitatea stratului dublu electric în prezența fenomenelor de adsorbție*

Prezența moleculelor adsorbite la suprafața electrodului modifică sarcina electrică per unitatea de suprafață a electrodului (fig. 1.37. C). Se poate arăta că dacă echilibrul de adsorbție s-a reașezat, această modi-

ficare este legată de variația tensiunii superficiale în funcție de potențial prin intermediul ecuației Lippman:

$$q = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} . \qquad (1-246)$$

Prin definiție, sarcina pe electrod este zero pentru $\varepsilon = \varepsilon_z$ când nici o substanță adsorbită nu este prezentă în soluție, dar în soluții apoase poate atinge valori de 10—20 $\mu C \cdot cm^{-2}$, dacă potențialul este suficient de pozitiv sau negativ. Prezența acestei sarcini pe electrod și în soluția din vecinătate este egală dar de semn contrar, așa cum s-a menționat anterior, ceea ce conferă proprietățile unui condensator stratului dublu electric. În legătură cu capacitatea stratului dublu electric pot fi definite două tipuri de capacitate. Astfel, capacitatea integrală este definită prin relația:

$$C_i = \frac{q}{\varepsilon - \varepsilon_z} . \qquad (1-247)$$

Așa cum se poate observa, aceasta variază cu potențialul aplicat electrodului (fig. 1.37. D și 1.38.), de aceea este avantajos să se introducă conceptul de capacitate diferențială C, frecvent definită incorect drept capacitate a stratului dublu. Capacitatea diferențială este:

$$C = \frac{dq}{d\varepsilon} . \qquad (1-248)$$

Aceasta este o cantitate relativ ușor de măsurat experimental, prin măsurări efectuate în curent alternativ sinusoidal, deoarece numai C poate fi considerată a rămâne neschimbată când se produce numai o mică modificare a potențialului $d\varepsilon$. Cu toate acestea, atât datele teoretice cât și cele experimentale arată că valorile lui C obținute pe aceste căi depind de

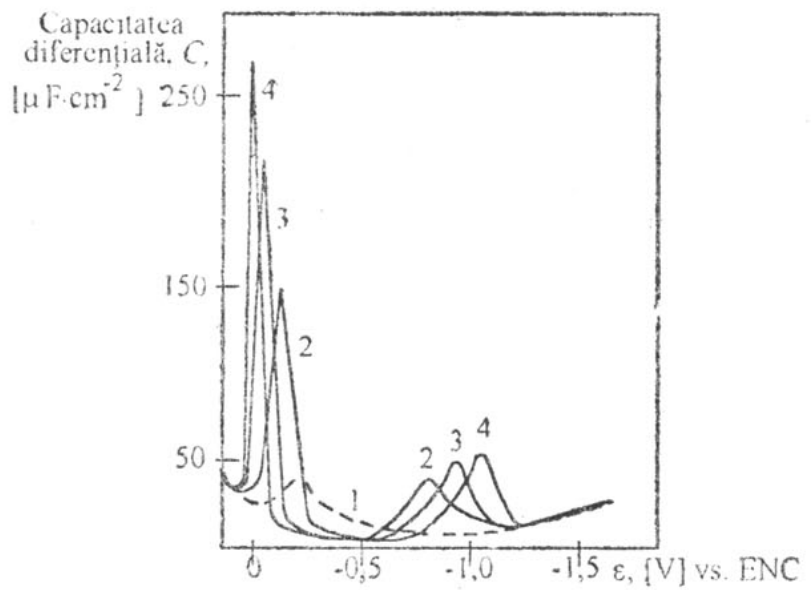


Fig. 1.38. Dependența capacității diferențiale a unui electrod de mercur de potențialul aplicat electrodului ε_p (vs. ECD) într-o soluție de NaF 0,5 M + t-$C_5H_{11}OH$: 1—0; 2 — 0,01; 3— 0,02; 4 — 0,04 mol · l^{-1} [12].

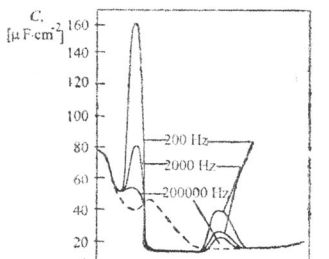


Fig. 1.39. Variația capacității diferențiale la 25°C a unei picături de mercur în soluție apoasă de KCl 1*M* conținând alcool *n*-amilic. Măsurările au fost efectuate la 20, 2 000 și 200 000 Hz. Curba întreruptă corespunde soluției care conține numai electrolit indiferent [26].

frecvența curentului alternativ utilizat (fig. 1.39.). De aceea este necesar să se precizeze frecvența la care a fost obținută curba $C = f(\varepsilon)$ sau, mai bine, să se prevadă curba care se va obține când frecvența este extrapolată la zero.

În ciuda variațiilor numerice ale capacității C, este clar că curbele $C = f(\varepsilon)$ au aspecte generale care sunt independente de frecvență și, specific, C suferă modificări mari la potențialele la care substanțele sunt adsorbite sau desorbite (figura 1.37. D. *a*, *b*).

1.8.7.4. *Cineticile adsorbției și efectele acesteia asupra fenomenelor de electrod*

Cele câteva relații discutate anterior referitoare la fenomenele de adsorbție la electrozi sunt rezultatul considerațiilor termodinamice care au fost atribuite unui electrod la care s-a stabilit echilibrul de adsorbție și la care nu se produce transfer de sarcină. Dacă aceste condiții nu sunt satisfăcute, atunci trebuie luate în considerare două probleme directe:

— cineticile adsorbției ca atare;

— influența acestui fenomen de adsorbție asupra cineticii transferului de sarcină ce se produce la suprafața electrodului.

Prima dintre aceste două probleme cinetice este în mod real rezultatul cineticilor câtorva fenomene. Astfel, speciile adsorbabile trebuie să ajungă în vecinătatea electrodului prin procese ale transferului de masă similare cu cele care au fost discutate atunci când au fost deduse ecuațiile curbelor $i = f(\varepsilon)$. Aceste specii trebuie deplasate din soluție în stratul de adsorbție. În anumite cazuri, în final, speciile adsorbabile trebuie să treacă în-

într-un fel de asociere sau trebuie să formeze o structură bidimensională comparabilă cu o cristalizare bidimensională.

Este foarte dificil să se studieze fiecare dintre aceste fenomene separat. Multe studii experimentale care au fost întreprinse arată, în general, că cineticile proceselor de adsorbție propriu-zise și organizarea stratului de adsorbție sunt foarte rapide, astfel că în numeroase cazuri secvența fenomenelor este controlată numai de transferul de masă.

Adsorbția are o influență importantă asupra reacțiilor de electrod. Ea constituie un factor nu numai în sintezele electrochimice, dar și într-o serie de domenii tehnologice importante, asemenea inhibării coroziunii metalelor și calității depozitului. Astfel, nu este o surpriză că foarte multe eforturi au fost canalizate în această direcție. În ciuda tuturor acestor eforturi depuse, în prezent este imposibil să se formuleze o teorie generală care să integreze toți factorii experimentali cunoscuți.

Fenomenele implicate sunt numeroase și complexe. Primul dintre toate este necesitatea de a discerne, în cele mai diferite situații care pot fi obținute, dacă adsorbantul este chiar substanța care suferă transferul electrochimic de sarcină sau este un intermediar de reacție, este produsul final sau este, eventual, o specie neelectroactivă prezentă în soluție. Fiecare dintre aceste posibile substanțe pot afecta transformările electrochimice într-un mod diferit.

Astfel, considerând numai transferul de sarcină, trebuie să se aibă în vedere că suprafața electrodului este asociată cu două regiuni. Într-una dintre acestea, stratul dublu, nu este perturbat de adsorbție; aici, constanta intrinsecă a transferului de sarcină este $k^{\circ\prime}$. În cealaltă, adsorbantul reduce viteza transferului, chiar la zero; aceasta corespunde existenței unei alte constante $k^{\circ\prime}_{ads}$. În aceste condiții transferul total se produce cu o constantă de viteză:

$$k^{\circ\prime\prime} = (1 - \theta)k^{\circ\prime} + \theta k^{\circ\prime}_{ads} \qquad (1-249)$$

în care $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ reprezintă acoperirea electrodului. Dar acest model simplu care descrie moleculele adsorbite ca existând în mici zone separate ale suprafeței electrodului nu este în acord cu rezultatele observate. Este, de asemenea, necesar să se presupună că moleculele trebuie să se miște liber pe suprafață, asemenea moleculelor unui gaz în cazul bidimensional. În acest caz prezența unui adsorbant se manifestă printr-o creștere a energiei de activare pentru transferul de sarcină.

Prezența speciilor adsorbite poate modifica potențialul stratului dublu electric, în cazul particulelor în care speciile sunt ionice (efectul Frumkin). Această modificare poate cauza o creștere sau descreștere reală a lui $k^{\circ\prime}$, așa că adesea există o accelerare a vitezei transferului de sarcină în prezența unui adsorbant.

O specie adsorbită la suprafața unui electrod poate, de asemenea, modifica viteza transferului de masă. Acest lucru poate avea loc mai ales când se utilizează modelul care consideră că suprafața electrodului este numai parțial acoperită de adsorbant.

În sfârșit, anumiți autori consideră că reacțiile chimice care sunt cuplate cu transferul de sarcină pot fi perturbate de prezența unui adsorbant, așa cum se întâmplă în reacțiile foarte rapide de protonare.

1.3.3. Principiul operațional al metodelor electrochimice de analiză

Ecuațiile curbelor intensitate—potențial, $i = f(\varepsilon)$ obținute în condițiile regimului staționar de difuziune, corelează parametrii proprii unui proces de electroliză: potențialul aplicat electrodului, ε, ca *parametru de excitare* a sistemului electrochimic și intensitatea curentului de electroliză, i, ca *parametru de răspuns* al sistemului electrochimic la acțiunea parametrului de excitare.

În aceste ecuații, care pot fi explicate în raport cu fiecare dintre cele două mărimi, mai figurează atât *potențialul de semiundă*, $\varepsilon_{1/2}$, mărime independentă de concentrația speciei electroactive, dar caracteristică acesteia pentru un anumit mediu de reacție, putând fi folosită în scopuri calitative, cât și *intensitatea curentului limită de difuziune* (i_{d_c} sau i_{d_a}) caracteristică cantitativă a speciei electroactive.

Analizând aceste ecuații este ușor de observat că ele pot sta la baza unor determinări de concentrație. Astfel, menținând intensitatea curentului de electroliză constantă, valoarea potențialului preluată de către electrodul de lucru (indicator) permite calcularea concentrației speciei electroactive, sau menținând constant potențialul aplicat electrodului de lucru în domeniul de potențiale în care $i = i_{d_c}$ sau $i = i_{d_a}$, măsurarea intensității curentului limită permite determinarea concentrației speciei electroactive.

Pe această care se realizează cele două tipuri de bază ale tehnicilor electrochimice de analiză: tehnicile potențiometrice (i = const.) și respectiv, tehnicile amperometrice de analiză (ε = const.).

Pe baza tehnicilor potențiometrice cât și a celor amperometrice s-au putut pune la punct atât metodele directe, cât și metodele indirecte (titrările electrochimice).

Această divizare a metodelor electrochimice face parte dintr-o schemă mai largă de clasificare a metodelor electroanalitice, schemă care cuprinde două mari tipuri:

— tehnici electrodice sau electrochimice;

— tehnici ionice.

Tehnicile electrodice constau în măsurarea proprietăților interfeței electrod-lichid, și la rândul lor se subimpart în: *tehnici statice* și *tehnici dinamice*. Tehnicile statice sunt acelea la care tensiunea unei celule electrochimice este măsurată la echilibru, caz în care electroliza se produce cu aceeași viteză în ambele sensuri, motiv pentru care intensitatea curentului total de electroliză este nulă. Astfel, în potențiometria la curent nul tensiunea unei celule electrochimice este utilizată pentru a determina activitatea, respectiv, concentrația analitului.

Tehnicile în cadrul cărora electroliza se produce în celula electrochimică sunt denumite tehnici dinamice. Cele mai obișnuite tehnici dinamice sunt acelea în care celulei electrochimice i se aplică o diferență de potențial (tensiune) controlată și intensitatea curentului de electroliză rezultat, care străbate celula electrochimică sau sarcina electrică necesară, sunt măsurate și utilizate pentru determinarea cantitativă a analitului. Aceste tehnici la potențial controlat pot fi împărțite convențional în:

— tehnici cu convecție forțată sau tehnici hidrodinamice;

— tehnici în soluție liniștită sau tehnici staționare.

Tehnicile ionice sunt acelea care implică măsurarea unei proprietăți de natură electrică a soluțiilor, cum ar fi conductibilitatea electrică. În figura 1.40. este prezentată o încercare de clasificare a tehnicilor electroanalitice.

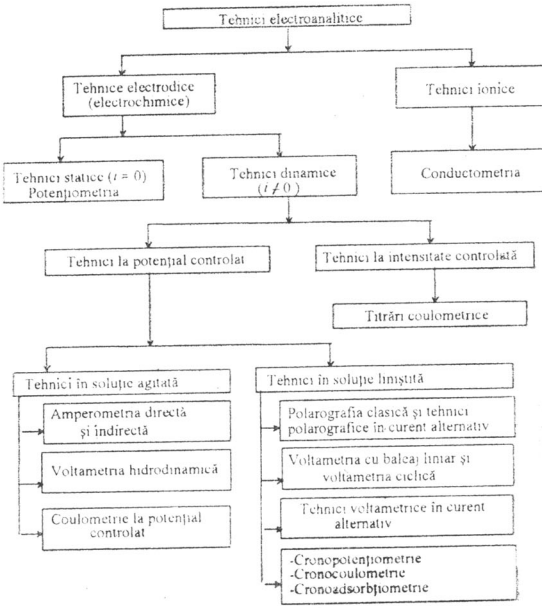


Fig. 1.40. Clasificarea celor mai comune tehnici electroanalitice.

1. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980.
2. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1984.
3. G. D. Christian, J. E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto, 1986, p. 1—121.
4. T. Riley, A. M. James, *Principles of Electroanalytical Methods*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1987.
5. R. Kalvoda (Ed), *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*, Plenum Press, New York, 1987.
6. T. Riley, A. Watson, *Polarography and Other Voltammetric Methods*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
7. J. Wang, *Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, VCH Publishers, Inc., 1988.
8. H. A. Strobel, W. R. Heineman, *Chemical Instrumentation. A Systematic Approach*, Thrid Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989, p. 963—1153.
9. J. P. Hart, *Electroanalysis of Biologicaly Important Compounds*, Ellis Horwood, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 1990.
10. I. Tănase, *Analiză instrumentală, partea I. Metode electrochimice de analiză*, Tipografia Universității București, 1991, Cap. 1.
11. I. Tănase, *Metode instrumentale de analiză, partea I. Metode electrometrice*, Editura Universității București, București 1993, Cap. 1.
12. J. Koryta, J. Dworak, L. Kavan, *Principles of Analytical Methods*, John Wiley& Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1993, cap. 4.
13. J. Wang, *Analitical Electrochemistry*, VCH. Publishers, Inc, USA, 1994, cap. 1.
14. C. Luca, Al. Duca, I. Al. Crișan, *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1983, p. 193.
15. J. Robin, *Introduction aux Methods Electrochimiques*, Mason et. cre. Paris, 1967.
16. Marie — Luise Barte, Ghislaine Hedin, *Chimie Analitique. Methods electrochimiques*, Armand Colin, Paris, 1972.
17. I. G. Murgulescu, O. M. Radovici, *Introducere în Chimie-fizică, vol, IV. Electrochimia*, Editura Academiei RSR, București, 1986, p. 79—148.
18. L. Oniciu, *Chimie fizică. Electrochimie*, Editura didactică și pedagogică, București, 1977.
19. H. L. F. von Helmholtz, Ann. Physik (2), 89, 211, 1953.
20. G. Quincke, Pagg. Hnn., 113, 513, 1861.
21. Gouy, Ann. Chim. Phys. (7), 29, 145, 1903.
22. Chapman, Phil. Mag. (6), 25, 475, 1913.
23. Stern, Z. Electrochem., 30, 508, 1924.
24. D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 63, 1207, 1941, 68, 301, 1946.
25. Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, PWN Polisch Scientific Publishers, Warszawa and Ellis Horwood, Ltd., Chichester, 1976.
26. M. M. Baizer, (ed.), *Organic Electrochemistry*, An Introduction and Guide., Marcel Dekker Ind., New York, 1973, Cap. 1.
27. P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, John Wiley-Interscience, New York, 1965, Cap. 7.
28. B. E. Conway, *Theory and Principles of Electrode Processes*, Ronald, New York, 1965 Cap. 6.

29. K. J. Veter *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967, Cap. 2.
30. J. O'M. Bockris, A. K N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vl. 2, Plenum, New York, 1970, Cap. 8.
31. T. Erdey-Gruz, *Kinetics of Electrode Processes*, John Wiley-Interscience, New York, 1972, Cap. 1.
32. P. A. Allen, A. Hickling, Trans. Faraday Soc., 53, 1026, 1957.
33. T. J. Maloy, J. Chem. Ed., 60, 285 1991.
34. D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms* VCH Publishers, Inc. New York, 1993, p. 28.
35. L. Antropov, *Electrochimie teoretique*, Edition Mir, Moscow, 1979, Cap. 16.
36. A. N. Frumkin, J. Tiz. Him., 5, 240, 1934.
37. L. I. Antropov, J. Fiz. Him., 25, 1494, 1951.
38. B. V. Ersler, Usp. Him., 21, 237, 1952.

Capitolul 2

VOLTAMETRIA ŞI ALTE TEHNICI LA POTENŢIAL CONTROLAT

2.1. ASPECTE GENERALE

De la bun început trebuie precizat faptul că scopul acestui capitol este acela de a introduce o categorie foarte importantă de tehnici electroanalitice şi metodologia de lucru a acestora, tehnici care apar implicate atât în capitolul precedent, cât şi în cele următoare. De asemenea, trebuie menţionat că discuţia realizată în acest capitol are menirea doar de a familiariza pe acele persoane care iau contact pentru prima dată cu aceste tehnici electroanalitice. Pentru o documentare mai aprofundată asupra bazelor teoretice ale acestor tehnici, cât şi asupra posibilităţilor electroanalitice ale acestora, vom recomanda o serie de monografii şi lucrări de sinteză publicate până în prezent [1—30].

Voltametria, în interpretarea actuală a noţiunii reprezintă denumirea comună a mai multor tehnici electroanalitice, care studiază compoziţia şi proprietăţile fizico-chimice ale soluţiilor şi topiturilor prin înregistrarea şi interpretarea curbelor intensitate-potenţial, $i = f(\varepsilon)$, cunoscute şi sub denumirea de voltamograme, obţinute cu un electrod de lucru potrivit ales (staţionar, rotitor sau cu suprafaţă continuu reînnoibilă), în soluţii liniştite (transport de masă exclusiv prin difuzie) sau în soluţii agitate (transport de masă prin difuzie şi convecţie) [23, 25, 26].

Voltametria reprezintă o categorie de tehnici electroanalitice puternice şi multilaterale, care oferă o înaltă sensibilitate, selectivitate şi precizie cu o instrumentaţie relativ ieftină, cu aplicabilitate într-o multitudine de domenii, printre care şi determinarea a numeroase specii cu semnificaţie biologică (medicamente, vitamine, ioni metalici, aminoacizi, peptide, proteine, acizi nucleici, steroizi, citocromi, enzime, coenzime etc.) [22, 24].

Pe e altă parte, voltametria reprezintă o clasă de tehnici electroanalitice în care intensitatea curentului de electroliză la suprafaţa unui electrod de lucru este măsurată ca o funcţie de potenţial aplicat acestuia. Ca denumire, voltametria sugerează deci o categorie de tehnici care are la bază obţinerea şi interpretarea curbelor intensitate-potenţial, $i = f(\varepsilon)$ cu ajutorul unei celule electrochimice, curbe cunoscute sub denumirea generală de *voltamograme* (v. secţiunea 1.8.3.). Termenul de *electrod de lucru* este rezervat pentru electrodul la suprafaţa căruia se produce reacţia elec-

trochimică de interes. Potențialul aplicat electrodului de lucru servește ca forță motrice pentru producerea unei reacții electrochimice, el fiind parametrul controlat care cauzează electroliza (reducerea sau oxidarea) speciilor chimice la suprafața electrodului de lucru. Astfel, el poate fi văzut ca o măsură a presiunii electronilor, puterea reducătoare sau oxidantă a electrodului de lucru fiind controlată de potențialul aplicat acestuia. De exemplu, atunci când potențialul electrodului de lucru devine mai negativ decât potențialul de echilibru al cuplului care evoluează la suprafața sa, electrodul devine reducător mai puternic (sursă de electroni), iar la potențiale mai pozitive, acesta va favoriza oxidarea. Într-un experiment voltametric potențialul aplicat electrodului de lucru este variat într-o anumită manieră sistematică, de exemplu, se aplică o rampă liniară sau tren de impulsuri (v. fig. 1.21.). Dacă o specie electroactivă (ion sau moleculă) este prezentă în soluția din celula electrochimică, prin circuitul exterior va fi înregistrat un curent electric de intensitate $i \neq 0$, când potențialul aplicat electrodului de lucru devine suficient de negativ sau de pozitiv față de potențialul de echilibru, pentru a fi electrolizată specia de interes. Pentru sistemele controlate de legile termodinamicii, potențialul aplicat, ε, controlează concentrația speciilor electroactive la suprafața electrodului Ox și Red, conform ecuației lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}} \right), \qquad (2-1)$$

unde: C^s_{Ox} și C^s_{Red} sunt concentrațiile formelor oxidată și redusă ale speciei electroactive, Ox și Red; z — numărul de electroni transferați în reacția de electrod. La potențiale mai pozitive decât ε_e, forma oxidată este stabilă, în timp ce forma redusă tinde să sufere oxidarea dacă se află în apropierea electrodului. Curentul rezultat din modificarea stării de oxidare a speciei electroactive este denumit curent faradaic, deoarece se supune legilor electrolizei ale lui Faraday (conform acestor legi, sarcina electrică, numărul de coulombi, implicată în reacția redox a unui mol de substanță electroactivă este echivalentă cu 96 485 C).

Curentul faradaic este o măsură directă a vitezei reacției redox care se produce la suprafața electrodului de lucru. Această depinde, în special, de două lucruri: de viteza cu care speciile electroactive din interiorul soluției se deplasează la electrod (proces denumit *transport de masă*) și de viteza cu care are loc transferul electronilor la suprafața electrodului către speciile electroactive din interiorul soluției și invers (proces denumit *transfer de sarcină*).

Această descriere este foarte simplistă, o descriere complexă a reacției redox poate implica în mod evident procese suplimentare, asemenea fenomenelor superficiale și a reacțiilor chimice competitive. Procesele care decurg cu viteza cea mai mică controlează mărimea intensității curentului de electroliză. Termenii de *reversibil*, *cvasireversibil* și *ireversibil* sunt utilizați pentru a descrie un asemenea control, care depinde de mărimea constantei de viteză eterogenă a transferului interfacial de electroni în comparație cu viteza transferului de masă în vecinătatea electrodului de lucru. O descriere completă a proceselor de electrod necesită cunoașterea cineticilor, termodinamicilor și hidrodinamicilor proceselor electrochimice de bază, lucru care, însă nu constituie obiectivul acestei lucrări.

Așa cum s-a precizat anterior, reprezentarea grafică a funcției $i = f(\varepsilon)$ este denumită voltamogramă. Voltamograma, echivalentul electrochimic al spectrului obținut în spectrometrie, este reprezentarea variației intensității curentului (axa verticală) în funcție de potențialul aplicat electrodului de lucru (axa orizontală). Intensitatea curentului măsurat poate fi considerată ca fiind semnal de răspuns al sistemului electrochimic la acțiunea undei de potențial aplicate sistemului ca semnal de excitare a acestuia. În funcție de natura măsurării realizate, semnalul de răspuns poate avea forma unei curbe cu salt sau a unei curbe cu maxim (pic). Forma exactă a răspunsului este generată și de procesele implicate în reacția de electrod.

Pentru reacțiile reversibile de electrod controlate de viteza transportului de masă, intensitatea curentului de electroliză, i, este legată de fluxul de material electroactiv la suprafața electrodului prin intermediul relației (2—2):

$$i = zFAD_{Ox}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0,\,t}, \qquad (2-2)$$

unde: F este constanta lui Faraday; A — suprafața electrodului; D_{Ox} — coeficientul de difuzie al speciei electroactive, Ox; $(\partial C/\partial x)_{x=0,\,t}$ — gradientul de concentrație al speciei electroactive la suprafața electrodului.

Pentru un amestec de specii electroactive, voltamograma va reprezenta însumarea componentelor individuale. În plus, față de curentul faradaic, un curent de fond (rezidual), nelegat de reacția redox de interes, traversează continuu celula, acesta limitând detecția și dictează modul de efectuare a măsurării.

Prin interpretarea atentă a voltamogramei obținute pot fi obținute informații analitice importante (v. 1.8.7). Astfel, potențialul a cărui poziție pe axa potențialelor (potențialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, sau potențialul de pic, ε_p) este legată de ε^0 pentru cuplul Ox/Red, uneori furnizează informații calitative. Intensitatea curentului faradaic măsurată în regiunea de potențiale corespunzătoare curenților limită, este proporțională cu concentrația speciei electroactive, a cărei limită de detecție va fi determinată de mărimea relativă a intensității curentului faradaic comparată cu intensitatea curentului de fond. Cele mai avansate proceduri voltametrice conduc la reducerea contribuției curentului de fond în raport cu intensitatea curentului măsurat, ceea ce permite coborârea limitelor de detecție la nivel nanomolar sau chiar subnanomolar.

Avantajele tehnicilor electrochimice la potențial controlat includ sensibilitatea ridicată, selectivitate față de speciile electroactive, o gamă largă de instrumente disponibile la un preț de cost mai scăzut, capabilitatea specierii și un domeniu larg de electrozi de lucru disponibili. Câteva dintre proprietățile caracteristice ale acestor tehnici sunt rezumate în tabelul 2.1. Limitele de detecție extrem de coborâte (nivel nanomolar) pot fi asigurate la volume de probă foarte mici (5—10 μL), asigurându-se astfel determinarea unor cantități de analit de ordinul 10^{-13}—10^{-15} M [30]. Îmbunătățirea selectivității acestor tehnici poate fi asigurată prin cuplarea schemelor la potențial controlat cu procedurile cromatografice sau spectrometrice.

Îmbunătățirea procedurilor voltametrice, cât și introducerea instrumentelor voltametrice multifuncționale, a dat posibilitatea aplicării la determinarea concentrațiilor coborâte de specii de interes biologic și farmaceutic din diferite medii (fluide biologice, țesuturi etc.).

În cele ce urmează vor fi descrise pe scurt principiile teoretice ale diferitelor tehnici electrochimice la potențial controlat care operează în soluție liniștită, cât și în regim hidrodinamic.

Tabelul 2.1.

Proprietăți caracteristice ale tehnicilor electrochimice la potențial controlat

Tehnica	Electrodul de lucru	Viteza (timpul per ciclu), min	Forma semnalului de răspuns	Limita de detecție (M)
Polarografia clasică	EPM	3	undă cu salt	$1 \cdot 10^{-5}$
Polarografia în curent alternativ	EPM	1	pic	$5 \cdot 10^{-7}$
Polarografia cu undă pătrată	EPM	0,1	pic	$1 \cdot 10^{-8}$
Polarografia impulsională normală	EPM	3	undă cu salt	$5 \cdot 10^{-7}$
Polarografia impulsională diferențială	EPM	3	pic	$1 \cdot 10^{-8}$
Voltametria impulsională diferențială	Solid	3	pic	$5 \cdot 10^{-7}$
Cronoamperometrie	Staționar	0,1	tranzientă	$1 \cdot 10^{-5}$
Voltametria ciclică	Staționar	0,1—2	pic	$1 \cdot 10^{-5}$
Voltametria de stripping	EMPS, EPM	3—6	pic	$1 \cdot 10^{-10}$
Voltametria de stripping adsorbtiv	EMPS	3—5	pic	$1 \cdot 10^{-10}$
Voltametria de stripping adsorbtiv	Solid	4—5	pic	$1 \cdot 10^{-10}$
Voltametria de stripping adsorbtiv catodic	EMPS	2—5	pic	$1 \cdot 10^{-10}$

EMP — electrod picător cu mercur; EMPS — electrod de mercur cu picătură suspendată

2.2. TEHNICI LA POTENȚIAL CONTROLAT ÎN SOLUȚIE STAȚIONARĂ

Tehnicile voltametrice în soluție staționară sunt implementate în soluție liniștită în care transportul speciilor electroactive la suprafața electrodului se realizează numai prin difuzie. În comparație cu tehnicile hidrodinamice, produșii electrogenerați la suprafața electrodului de lucru nu mai sunt îndepărtați prin convecție forțată. Acest aspect al tehnicilor în soluție staționară permite speciilor electrogenerate de a fi probate electrochimic ulterior la același electrod la care ele s-au format. Astfel, aceste tehnici sunt utilizate în special pentru cercetarea mecanismelor reacțiilor de electrod.

Multe dintre principiile teoretice de bază prezentate în Capitolul I, în special pentru tehnicile hidrodinamice, vor fi valabile și în cazul tehnicilor în soluție staționară. Astfel, conceptele de semnal de excitare atribuit potențialului aplicat electrodului, care controlează concentrațiile Ox și Red la suprafața electrodului și cel de semnal de răspuns atribuit intensității curentului de electroliză, a cărui mărime este determinată din panta profilului concentrație distanță la suprafața electrodului, sunt apli-

cabile și tehnicilor în soluție staționară. Prin urmare, baza tuturor tehnicilor la potențial controlat este măsurarea intensității curentului de răspuns la un potențial aplicat. Există o multitudine de potențiale de excitare (incluzând rampe, trepte de potențial, trenuri de pulsuri, unda sinusoidală și diferite combinații ale acestora) (v. fig. 1.21).

2.2.1. Cronoamperometria și cronocoulometria

Cronoamperometria implică stabilirea potențialului electrodului de lucru de la o valoare la care nu se produce reacția faradaică la o valoare la care concentrația speciilor electroactive la suprafața electrodului devine efectiv zero (fig. 2.1). Se utilizează un electrod de lucru staționar și o soluție neagitată, deoarece difuzia trebuie să fie factorul important care să guverneze transportul de reactant și a produșilor reacției de electrod. Pe durata măsurării, suprafața electrodului trebuie să rămână neschimbată. Pe durata măsurării este urmărită dependența intensității curentului de electroliză în funcție de timp; curba intensitate-timp reflectă modificarca gradientului de concentrație în vecinătatea suprafeței electrodului. Această implică o expansiune graduală a stratului de difuzie asociată cu dispariția reactantului și deci, descreșterea pantei concentrației cu trecerea timpului (fig. 2.1, *a*). În consecință, intensitatea curentului (la un electrod plan) scade în timp (fig. 2.1, *b*) cum prevede ecuația Cottrell.

Când în cazul unui proces de reducere electrolitică potențialul este suficient de negativ (sau suficient de pozitiv într-un proces de oxidare electrolitică), concentrația speciei electroactive la suprafața electrodului scade către zero la momentul aplicării potențialului electrodului de lucru. În cazul unui electrod plan și al difuziei liniare, variația intensității curentului este dată de relația:

$$i = \frac{zFAD^{1/2}C^{\circ}}{(\pi t)^{1/2}}, \qquad (2-3)$$

unde: C° este concentrația speciei electroactive în interiorul soluției; D — coeficientul de difuzie a speciei electroactive; t — timpul de

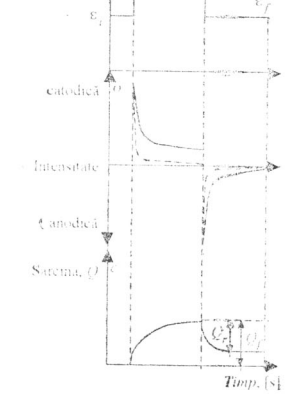


Fig. 2.1. Tehnici cu treaptă de potențial: *a* — semnal de excitare; *b* — cronoamperometrie — semnalul de răspuns în intensitate a curentului; *c* — cronocoulometrie — semnalul de răspuns în sarcină electrică. Curba întreruptă indică curentul de încărcare.

electroliză; F — constanta lui Faraday; z — numărul de electroni schimbați între ion sau moleculă și electrod.

Conform acestei ecuații, care este denumită adesea și ecuația Cottrell [14, 31, 32], intensitatea curentului de electroliză tinde către zero când timpul tinde către infinit. Aceasta este rezultatul creșterii progresive a concentrației din apropierea suprafeței electrodului.

Relațiile care exprimă viteza de modificare a intensității curentului sunt mai complexe când difuzia speciei electroactive la suprafața electrodului nu este liniară.

Cronoamperometria nu este prea frecvent utilizată în cercetarea electrochimică. În anii din urmă, însă această tehnică a fost introdusă în studiile cinetice sub forma unei variante în care potențialul este modificat de două ori. Prima modificare a potențialului inițial este înaintea procesului de electroliză. După o scurtă electroliză, potențialul este din nou modificat la valoarea inițială sau la o altă valoare, la care produsul procesului primar de electrod poate fi considerat în sens invers formei sale inițiale.

Ulterior, măsurările de intensitate a curentului de electroliză au fost înlocuite prin măsurări ale sarcinii electrice transferate pe durata electrolizei la potențial constant. Această tehnică a fost denumită cronocoulometrie [33—35]. Se lucrează în condiții experimentale identice amperometriei.

În cronocoulometrie echivalentul ecuației (2—3) este relația care exprimă viteza de modificare a sarcinii electrice Q, transferate.

$$Q = \frac{2zFAD^{1/2}C^{\circ}t^{1/2}}{\pi^{1/2}}, \qquad (2—4)$$

Cronoamperometria este adesea utilizată pentru măsurarea coeficienților de difuzie ai speciilor electroactive sau a ariei suprafeței active a electrodului de lucru. Aplicațiile analitice ale cronoamperometriei (de exemplu, bioanaliza *in vivo*) se bazează pe pulsarea repetată a potențialului electrodului de lucru la intervale fixe de timp [29]. Cronoamperometria poate fi aplicată, de asemenea, la studiul mecanismelor proceselor de electrod și, în particular, constituie o tehnică atractivă pentru realizarea experimentelor cronoamperometrice în două etape, unde a doua etapă este folosită pentru a proba electrochimic speciile generate în prima etapă.

Cronocoulometria este utilizată în special în studiul adsorbției substanțelor electroactive pe electrozi [36—53], măsurarea A, D, z și C [54], selectarea ε_s și ε_f în voltametria ciclică [54], caracterizarea celulelor electrochimice [54], studiul reacțiilor chimice cuplate [54—63] sau pentru calcularea coeficienților transferului de sarcină [64].

2.2.2. Polarografia clasică (în curent continuu)

Polarografia este o tehnică voltametrică care în interpretarea actuală a noțiunii reprezintă denumirea comună a mai multor tehnici electrochimice care studiază compoziția și proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor și topiturilor prin înregistrarea și interpretarea curbelor intensitate-potențial (polarograme), obținute cu ajutorul unui electrod de lucru cu suprafața continuu reînnoibilă de tipul electrodului picător de mercur, în soluții reagitate. În forma ei clasică, elaborată de inițiatorul său, profesorul ceh

Jaroslaw Heyrowsky, în anul 1922, polarografia a fost preconizată ca reprezentând studiul fenomenelor care se produc pe suprafața unui electrod picător de mercur, sub acțiunea unui potențial uniform variabil, în soluții neagitate. Mai târziu, în special în ultimii ani, pentru acest gen de studii electrochimice au fost utilizate și alte tipuri de electrozi (staționari, rotitori, electrozi solizi, electrozi modificați, microelectrozi), precum și alte forme de unde ale potențialului de excitare, astfel încât sfera noțiunii de tehnici voltametrice s-a extins corespunzător. Deși se lucrează în soluții neagitate folosind electrozi picători de mercur sau rotitori, se stabilește un regim cvasistaționar de difuzie.

Polarografia clasică, încă de la începuturile sale, a devenit una dintre tehnicile de bază în chimia analitică, ea constituind prima tehnică experimentală care a permis determinări cantitative la concentrații mai mici decât $1 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot L^{-1}$. Ea a fost extrem de populară aproximativ 25—30 de ani de la descoperirea sa, făcând oarecum carieră, timp în care o mare cantitate de date teoretice au fost adunate din laboratoarele din întreaga lume [65].

Prin urmare, polarografia clasică implică aplicarea unui potențial uniform variabil, crescător sau descrescător (semnalul de excitare), electrodului picător de mercur, care funcționează ca electrod indicator. Figura 2.2, *a* redă forma rampei potențial-timp. Forma semnalului de răspuns, deci curba $i = f(\varepsilon)$ este o curbă cu salt, deci de formă sigmcidă, conținând o serie de oscilații ale intensității curentului instantaneu, care sunt rezultatul desprinderii continue a picăturii de mercur (fig. 2.2, *b*). Datorită proprietăților speciale ale electrodului picător de mercur, în special reînnoirea periodică a suprafeței sale și a unui domeniu larg de potențiale accesibile, polarografia a fost larg utilizată pentru determinarea unui număr important de specii electroactive. Această tehnică clasică a fost pusă la punct de către J. Heyrowsky, la Praga în anul 1922 și a produs un impact enorm asupra electroanalizei, motiv pentru care în anul 1959 lui J. Heyrowsky i s-a acordat Premiul Nobel pentru Chimie.

Așa cum s-a precizat mai sus, semnalul de excitare în polarografia în curent continuu este o rampă de potențial liniar crescătoare. Pentru

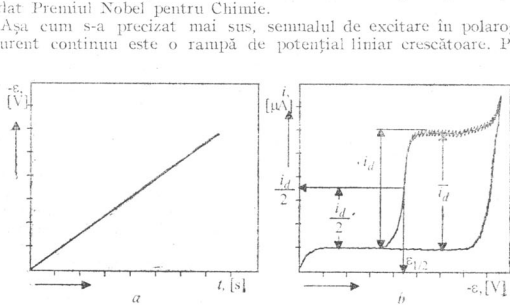


Fig. 2.2. Forma undei de potențial continuu, uniform variabil, aplicată electrodului picător de mercur în polarografia clasică, ca: *a* — semnal de excitare; *b* — semnal de răspuns obținut în polarografia clasică (polarograma).

realizarea unei reduceri, potențialul inițial este selectat astfel încât reducerea de interes să nu se producă. Potențialul este apoi baleiat în sens catodic cu viteza constantă de 2—5 mV/s, astfel încât pe durata de viață a unei picături (2—5 sec), potențialul aplicat să se mențină aproape constant și este măsurată intensitatea curentului de electroliză. Un asemenea curent este proporțional cu gradientul de concentrație al speciei electroactive la suprafața electrodului.

În linii generale, factorii care determină și influențează intensitatea curentului de electroliză în polarografia în curent continuu sunt:

— viteza reacției electrochimice care are loc la suprafața electrodului picător de mercur;

— viteza transportului prin difuzie al speciei electroactive la suprafața electrodului;

— influența fenomenelor de transport prin migrare și convecție;

— prezența reacțiilor chimice competitive cu reacția electrochimică (reacții de protonare, de complexare, de precipitare etc.);

— manifestarea fenomenelor de adsorbție pe suprafața electrodului picător a uneia dintre speciile chimice angajată în reacția electrochimică sau a unor substanțe străine prezente în soluție.

În funcție de predominanța unuia dintre factorii enumerați, în polarografia clasică, în special în aplicațiile acesteia în domeniul compușilor organici și biologici, patru tipuri de curenți limită pot fi exploatați și anume:

— curentul de difuzie, i_d, care este limitat de viteza transportului de masă a substratului la suprafața electrodului;

— curentul cinetic, i_k, care este limitat de etapa reacției chimice ce precede reacția de electrod;

— curentul catalitic, i_c, care este limitat de efectul catalitic al unui catalizator inactiv polarografic;

— curentul de adsorbție, i_{ad}, care este cauzat de adsorbția formei oxidate sau reduse a substratului pe suprafața electrodului picător de mercur.

Pentru simplificarea prezentării fenomenelor polarografice se va face abstracție la început de influența reacțiilor chimice competitive cu reacția electrochimică și de fenomenele de adsorbție asupra curentului de electroliză. De asemenea, contribuția transportului prin migrare este minimalizată prin prezența în soluție în exces a unui electrolit indiferent, inactiv din punct de vedere chimic și electrochimic în domeniul de potențiale accesibile determinărilor polarografice. Contribuția transportului prin convecție este, de asemenea, înlăturată, deoarece în polarografia clasică se lucrează în soluții neagitate. Această ultimă condiție deosebește, de fapt, din punct de vedere experimental, regimul staționar de difuziune care este realizat printr-o agitare continuă și constantă a soluțiilor, de regimul cvasistaționar de difuziune, în care agitarea este absentă, regimul constant de difuziune este realizat prin menținerea la o valoare constantă a timpului de picurare și deci, reluarea periodică a fenomenelor de electrod. În condițiile menționate, curentul de electroliză în polarografia clasică va fi condiționat numai de viteza reacției electrochimice ce se produce la suprafața electrodului picător de mercur și de viteza transportului prin difuziune a speciei electroactive către suprafața electrodului, și acesta are două componente: *componenta faradaică* și *componenta capacitivă*.

Curentul faradaic este rezultatul transportului de sarcină la interfața electrod-soluție pe durata producerii unei reacții electrochimice. Întrucât aceste reacții sunt guvernate de legea lui Faraday, adică cantitatea de reacție chimică cauzată de trecerea curentului electric este proporțională cu cantitatea de electricitate care străbate interfața, se *numesc procesc faradaice.*

Natura exactă a procesului transportului de masă la electrodul picător de mercur, în termenii unor expresii matematice reprezintă o problemă destul de complexă de rezolvat riguros. În acest sens sunt necesare soluțiile ecuațiilor diferențiale parțiale ale difuziei, luând în considerație geometria procesului de difuzie (liniar, cilindric, sferic etc.).

Intensitatea curentului de difuzie este determinată de gradientul de concentrație $(\partial C/\partial x)_{x=0}$, care la rândul său este dependent de timp (cum sunt gradienții de concentrație la orice distanță de electrod).

Astfel, pentru reacția de reducere

$$\mathrm{Ox} + ze^- \Leftrightarrow \mathrm{Red} \qquad (2-5)$$

conform legilor difuziei ale lui Fick, aplicate unui proces controlat de difuzie, rezultă că:

$$i = -zFA(J_{\mathrm{Ox}})_{x=0,t} \qquad (2-6)$$

unde:

$$(J_{\mathrm{Ox}})_{x=0,t} = -D_{\mathrm{Ox}}\left(\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}}{\partial x}\right)_{x=0,t} \qquad \text{(legea I)} \qquad (2-7)$$

și

$$\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}}{\partial t} = D_{\mathrm{Ox}}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{(legea a II-a)} \qquad (2-8)$$

cu condițiile inițiale și finale:

$$\begin{aligned} C_{x,t} &= C^\circ \text{ pentru } t = 0 \\ &= C_{x=0}\ (C^s) \text{ pentru } t > 0 \end{aligned} \qquad (2-9)$$

unde C° este concentrația speciei electroactive în masa soluției, iar C^s — concentrația speciei electroactive la suprafața electrodului.

Pentru rezolvarea acestor ecuații ale difuziei pentru electrodul picător este necesar să se precizeze că acesta este un electrod sferic cu suprafață variabilă. În aceste condiții:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C^\circ - C^s}{\left(\frac{3}{7}\pi Dt\right)^{1/2}} \qquad (2-10)$$

și deci:

$$i = zFA\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = zFA\,\frac{C^\circ - C^s}{\left(\frac{3}{7}\pi Dt\right)_{1/2}}. \qquad (2-11)$$

Având în vedere că aria instantanee a suprafeței electrodului este $A = 0{,}85q^{2/3}t^{2/3}$, rezultă că:

$$i = 0{,}732\,zFD_{\mathrm{Ox}}^{1/2}q^{2/3}t^{1/6}(C_{\mathrm{Ox}}^{\circ} - C_{\mathrm{Ox}}^{s}), \qquad (2-12)$$

care reprezintă expresia intensității curentului instantaneu de difuzie, măsurat la o anumită valoare a potențialului aplicat, denumită și ecuația I a lui Ilkovic.

Dacă supratensiunea aplicată electrodului, $\eta \to \infty$, atunci $i \to i_d$ (curentul limită de difuzie):

$$i_d = 0{,}732\, zFD_{Ox}^{1/2} q^{2/3} t^{1/6} C_{Ox}^{0}, \qquad (2-13)$$

care reprezintă ecuația a II-a a lui Ilkovic.

Instrumentele polarografice măsoară intensitatea curentului limită mediu $\overline{i_d}$ care se obține prin integrarea ecuației (2—13):

$$\overline{i_d} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i_d \mathrm{d}t = \frac{6}{7} i(\tau) \qquad (2-14)$$

sau

$$\overline{i_d} = 0{,}627\, zFD_{Ox}^{1/2} q^{2/3} \tau^{1/6} C_{Ox}^{0}, \qquad (2-15)$$

ecuație cunoscută și sub denumirea de ecuația a III-a a lui Ilkovic, unde: z este numărul de electroni schimbați; F — constanta lui Faraday; D_{Ox} — coeficientul de difuzie al speciei electroactive; q — debitul capilarei; τ — timpul de picurare al electrodului.

Dacă se notează:

$$0{,}627\, zFD_{Ox}^{1/2} = k_d \text{ (constanta de difuzie)} \qquad (2-16)$$

și produsul

$$q^{2/3}\tau^{1/6} = k_c \text{ (constanta capilarei)} \qquad (2-17)$$

atunci:

$$k_d k_c = 0{,}627\, zFD_{Ox}^{1/2} q^{2/3} \tau^{1/6} = K_{II}, \qquad (2-18)$$

unde K_{II} poartă denumirea de constanta lui Ilkovic. În aceste condiții:

$$\overline{i_d} = K_{II} C_{Ox}^{0}. \qquad (2-19)$$

Această ultimă ecuație este într-adevăr valabilă dacă măsurările polarografice se efectuează în condiții de reproductibilitate polarografică, adică măsurările se efectuează pe soluții caracterizate de aceeași tărie ionică, cu aceeași capilară și la aceeași înălțime a coloanei de mercur.

În vederea determinării curentului de difuzie este necesar să se extragă curentul rezidual sau de fond. Aceasta poate fi realizată prin extrapolarea curentului rezidual la începutul undei polarografice sau prin înregistrarea răspunsului unei soluții de electrolit indiferent dezaerată.

Pentru determinarea cantitativă a speciilor electroactive se poate folosi metoda curbei de etalonare, metoda curbei etalon sau metodele adaosului standard.

Atunci când polarograma este rezultatul unei reacții de reducere reversibilă de tipul celei descrise de ecuația (2—5) și transportul de masă la electrodul de lucru este controlat de difuzie, curba din figura 2.2.*b* este descrisă de ecuația:

$$e = e_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\overline{i_d} - i}{i} \right), \qquad (2-20)$$

care reprezintă ecuația curbei catodice reversibile, unde: ε este potențialul momentan aplicat electrodului de lucru; $\overline{i_d}$ — intensitatea curentului limită mediu de difuzie; $\varepsilon_{1/2}$ — potențialul de semiundă și reprezintă potențialul aplicat electrodului de lucru pentru care intensitatea curentului este jumătate din intensitatea curentului limită mediu. Ecuația (2—20) este cunoscută sub denumirea de ecuația Heyrowsky-Ilkovic; la 25°C această ecuație devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{0{,}059}{z} \lg \left(\frac{\overline{i_d} - i}{i} \right). \qquad (2—21)$$

Potențialul de semiundă (pentru un cuplu electrochimic reversibil) este legat de potențialul standard formal $\varepsilon^{0'}$, al cuplului speciilor electroactive prin relația:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^{0'} + \frac{0{,}059}{z} \lg \left(\frac{D_{\mathrm{Red}}}{D_{\mathrm{Ox}}} \right)^{1/2}, \qquad (2—22)$$

unde D_{Ox} și D_{Red} sunt coeficienții de difuzie ai formelor redusă și respectiv, oxidată. Deoarece de foarte multe ori $D_{\mathrm{Red}} \approx D_{\mathrm{Ox}}$, potențialul de semiundă este identic cu potențialul formal, pentru astfel de sisteme reversibile.

Astfel, potențialul de semiundă, care este o caracteristică pentru o anumită specie electroactivă într-o soluție a unui anumit electrolit indiferent, poate fi folosit pentru identificarea calitativă a speciei electroactive respective dacă aceasta este necunoscută, prin măsurarea acestuia și compararea lui cu cele din tabelele existente în literatură. Potențialele de semiundă pentru câteva funcțiuni organice reductibile sunt prezentate în tabelul 2.2. Compușii organici care conțin asemenea funcțiuni sunt candidați ideali pentru măsurările polarografice.

Tabelul 2.2.

Grupe funcționale reductibile la EPM [30]

Clasa de compuși	Gruparea funcțională	$\varepsilon_{1/2}$, V vs. ESC la pH = 7
Azo	—N=N—	—0,4
Dubla legătură conjugată sau în alte aromatice	—C=C—	—2,3
Tripla legătură conjugată	—C≡C—	—2,3
Carbonil	>C=O	—2,2
Disulfură	—S—S—	—0,3
Nitro	NO_2	—0,9
Halogenuri organice	C—X (X=Cl, Br, I)	—1,5
Chinonă	C=O	—0,1

Analiza logaritmică a ecuației (2—21), adică reprezentarea grafică a funcției $\lg \left(\frac{\overline{i_d} - i}{i} \right) = f(\varepsilon)$, permite determinarea cu precizie a $\varepsilon_{1/2}$ și a numărului z de electroni transferați (v. secțiunea 1.8.5).

Reacțiile electrochimice la care participă moleculele organice, deci și cele de interes biologic, în mod obișnuit, implică și participarea protonilor, procesul de reducere fiind de tipul:

$$R + mH^+ + ze^- \Leftrightarrow RH_m \qquad (2-23)$$

unde m reprezintă numărul de protoni ce reacționează cu fiecare moleculă de oxidant R. Pentru un proces controlat de difuzie, care se produce la 25°C, potențialul de semiundă devine dependent de pH:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right\}^{1/2} - 2{,}303 \frac{RT}{zF} m \cdot pH, \qquad (2-24)$$

iar variația $\Delta\varepsilon_{1/2}$ în funcție de variația pH-ului soluției:

$$\frac{\Delta\varepsilon_{1/2}}{\Delta pH} = -\frac{0{,}059}{z} m. \qquad (2-25)$$

Dacă valoarea lui z este cunoscută, atunci poate fi determinat m, numărul de protoni implicați. Relația (2—25) arată că potențialul de semiundă este deplasat cu $0{,}059/z$ V către valori mai negative pentru fiecare unitate de pH, dată de scăderea disponibilităților de protoni. Aceasta dovedește că în polarografia organică, pentru obținerea unor rezultate reproductibile, o bună tamponare a mediului testat este vitală.

Reacțiile compușilor organici se produc la potențiale mai negative, reflectând astfel energia adițională necesară pentru descompunerea complecșilor. Se consideră reducerea reversibilă a unui complex metalic ipotetic, ML_p:

$$ML_p + ze^- + Hg \Leftrightarrow M(Hg) + L_p \qquad (2-26)$$

unde L este ligandul liber și p este numărul stoechiometric. (Pentru simplificare sarcinile sunt omise.) Diferența între potențialul de semiundă corespunzător reducerii ionului metalic complexat și necomplexat este dată relația (2—27):

$$(\varepsilon_{1/2})_c - (\varepsilon_{1/2})_{liber} = \frac{RT}{zF} \ln K_d - \frac{RT}{zF} \ln [L] + \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \frac{D_{liber}}{D_c} \right\}, \qquad (2-27)$$

unde K_d este constanta de formare. Numărul stoechiometric, p, și constanta de formare, K_d pot fi determinate din panta și respectiv din intersecția unei reprezentări $\varepsilon_{1/2}$ în funcție de $\ln [L]$. Ecuația (2—27) poate fi exploatată pentru îmbunătățirea rezoluției între două unde polarografice învecinate, pe baza alegerii potrivite a ligandului și a concentrației lui.

Ecuațiile prezentate mai sus sunt aplicabile numai pentru reacții reversibile de electrod. Foarte multe reacții de electrod sunt ireversibile. Aceasta înseamnă că pentru reacții de acest tip:

$$Ox + ze^- \underset{k_{bh}}{\overset{k_{fh}}{\Leftrightarrow}} Red \qquad (2-28)$$

constantele de viteză pentru reacția cu transfer de electroni, k_{fh} și k_{bh} sunt atât de mici încât potențialul aplicat unui electrod este modificat de la valoarea sa de echilibru. Concentrația superficială nu se modifică suficient

de rapid deci, ecuația lui Nernst nu este respectată și, ca atare, intensitatea curentului și potențialul de semiundă nu vor fi mai controlate termodinamic, ci, mai degrabă de cinetica reacției de electrod [66]. Forma răspunsului polarografic pentru un proces de reducere ireversibil este descrisă de ecuația:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left[1{,}35 k_f \left(\frac{i_d - i}{i} \right) \left(\frac{i}{D} \right)^{1/2} \right], \qquad (2-29)$$

unde α este coeficientul transferului de sarcină; k_f — constanta de viteză a reacției directe. Potențialul de semiundă pentru o reacție de reducere ireversibilă, la 25°C este dat de ecuația:

$$\varepsilon_{1/2} = -0{,}2412 + \frac{0{,}059}{\alpha z} \lg \left\{ \frac{1{,}349 k_f^0 t^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right\}, \qquad (2-30)$$

de unde reiese că $\varepsilon_{1/2}$ depinde nu numai de cinetica reacției de electrod, dar și de timpul de picurare al electrodului picător de mercur. În cazul unei reacții de electrod ireversibile care implică și transfer de protoni, potențialul de semiundă devine:

$$\varepsilon_{1/2} = -0{,}2412 + \frac{0{,}059}{\alpha z} \lg \left(\frac{1{,}349 k_f^0 t^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right) - \frac{0{,}059}{\alpha z} m \cdot p\mathrm{H}. \qquad (2-31)$$

Având în vedere că în cadrul polarografiei clasice sunt folosite în special reacțiile de reducere catodică, au fost prezentate până aici ecuațiile curbei de reducere catodică pentru procese reversibile (2—20), cât și pentru cele ireversibile (2—29). În cazul unei reacții de oxidare anodică reversibilă, ecuația curbei este:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i}{i_{da} - i} \right). \qquad (2-32)$$

Când ambele forme, atât cea oxidată cât și cea redusă, ale unui cuplu redox reversibil sunt prezente în soluție, polarografia în curent continuu dă o undă compusă, anodică-catodică, descrisă de ecuația:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_{dc} - i}{i - i_{da}} \right). \qquad (2-33)$$

Ecuațiile (2—20), (2—32) și (2—33) conduc la un test foarte aplicat pentru dovedirea reversibilității unei reacții de electrod. Astfel, o reprezentare a $\lg \left\{ \frac{i_{dc} - i}{i} \right\}$ în funcție de ε pentru o reacție catodică trebuie să conducă la o dreaptă cu panta de 0,05916 V la 25°C. Din nefericire, acest tip nu este infailibil și este probabil ca reacțiile ireversibile să dea valori pentru astfel de pante foarte apropiate de valorile obținute pentru reacția reversibilă. Astfel, atunci când panta reprezentării termenului logaritmic în funcție de potențialul aplicat electrodului picător de mercur pentru relațiile (2—20), (2—31) și (2—32) are o valoare de $0{,}05916/z$ V la 25°C, aceasta trebuie luată numai ca o indicație de reversibilitate, nu ca o dovadă. O pantă de 0,060 V poate fi o dovadă că reacția de electrod este un proces reversibil monoelectronic, însă la fel de bine poate fi o reacție multielectronică ireversibilă.

În afara curentului generat prin difuzie, în polarografia clasică sunt întâlniți și curenți cinetici, catalitici și de adsorbție.

Un *curent cinetic* este un curent polarografic care este limitat de viteza reacției chimice ce precede reacția de electrod propriu-zisă, dacă specia Ox, care se reduce pe electrodul picător de mercur se formează în soluție în urma unei reacții chimice anterioare reacției chimice:

$$A + B \Leftrightarrow Ox \tag{2—34}$$

atunci echilibrul global poate fi formulat astfel:

$$\underset{\text{etapa C}}{A + B \overset{k}{\Leftrightarrow} Ox} + \underset{\text{etapa E}}{ze^- \overset{k'}{\Leftrightarrow} Red} \tag{2—35}$$

în care k și k' sunt constantele de viteză ale reacției chimice și respectiv reacției electrochimice. Un asemenea caz poate fi exemplificat prin reducerea formaldehidei în soluții apoase, când aceasta poate exista în forma hidratată ca formă nereductibilă, $H_2C(OH)_2$, și ca formă reductibilă numai forma nehidratată, formaldehida, $H_2C=O$.

$$HCH\begin{matrix}OH \\ \\ OH\end{matrix} \overset{k_1}{\underset{k_2}{\Leftrightarrow}} HCHO + H_2O \tag{2—36}$$

$$H_2C=O + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow CH_3OH \tag{2—37}$$

Din acest motiv, curentul limită observat polarografic depinde de cinetica reacției chimice de deshidratare omogenă. Dacă constanta de viteză k este foarte mică, atunci curentul polarografic limită este, de asemenea, mult mai mic decât valoarea normală. În funcție de raportul constantelor vitezelor reacției chimice și reacției electrochimice, k/k', pot fi definite mai multe situații [25, 26].

Un *curent catalitic* este, în general, mult mai mare decât curentul observat pentru o undă controlată de difuzie. În polarografia organică, una dintre cele mai comune unde catalitice este unda catalitică a hidrogenului, care este observată frecvent la compușii N-heterociclici ca: tioli, proteine și alți compuși similari:

$$B + HA \Leftrightarrow BH^+ + A^- \tag{2—38}$$

$$BH^+ + e^- \rightarrow BH \tag{2—39}$$

$$2BH \rightarrow 2B + H_2 \tag{2—40}$$

unde HA este un donor de protoni, de obicei, în soluții apoase ionul hidroniu. Prezența catalizatorului organic B reduce energia de activare necesară reducerii ionilor de hidrogen. Deci intensitatea curentului observat pentru unda catalitică depinde de concentrația ionilor de hidrogen și de cinetica reacțiilor (2—38) și (2—39). În foarte multe procese catalitice polarografice catalizatorul organic B este redus electrochimic și catalizează reducerea ionilor de hidrogen la fel de bine. Deseori, reducerea electrochimică a unei specii organice dă un produs care catalizează reducerea ionilor de hidrogen [66].

Dacă, fie speciile electroactive prezente în soluție, fie produsul reacției de electrod sunt adsorbite pe suprafața electrodului picător de mercur,

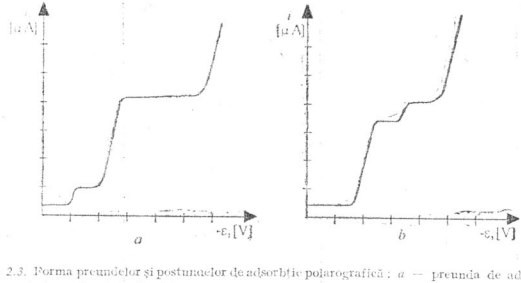


Fig. 2.3. Forma preundelor și postundelor de adsorbție polarografică: *a* — preunda de adsorbție a produsului adsorbit; *b* — postunda de adsorbție a reactantului adsorbit.

se poate observa apariția unei *unde de adsorbție*. La concentrații foarte mici ale speciilor electroactive se poate observa o singură undă, care se comportă ca o undă controlată de difuzie. La concentrații mai mari însă, pentru care materialul formează un monostrat pe suprafața electrodului, unda polarografică prezintă două trepte (fig. 2.3.). Astfel, dacă specia electroactivă este adsorbită se produce apariția unei *postunde*, în timp ce dacă produsul reacției electrochimice este adsorbit, se observă apariția unei *preunde* de adsorbție. Preundele sau postundele ating o înălțime limită corespunzătoare acoperirii complete a suprafeței electrodului. Înălțimea undei polarografice totale crește cu creșterea concentrației din interiorul soluției, așa cum arată ecuația lui Ilkovic.

Trebuie notat că în multe procese polarografice sau voltametrice, reactantul sau produsul unei reacții de electrod pot fi adsorbite și cu toate acestea nu este observată nici o preundă sau postundă. Acest efect este important în cazul reacțiilor de electrod ireversibile sau în cazul reacțiilor reversibile în care reactantul și produsul de reacție sunt adsorbite în aceeași măsură.

Este în afara scopului acestui capitol intenția de a discuta în detaliu fiecare dintre undele polarografice în curent continuu amintite mai sus. Trebuie, totuși avut în vedere faptul că o undă polarografică se poate afla parțial sub două tipuri de control.

Astfel de procese de electrod nu sunt bine venite în aplicații. La elaborarea oricărei metode polarografice de analiză, este necesar să se stabilească natura curentului polarografic și acest lucru se realizează ușor pentru regiunea curentului limită de difuzie în polarografia în curent continuu; curenții controlați cinetic, cât și cei de adsorbție prezintă comportări diferite față de cea a curentului de difuzie. Efectele prezenței curenților cinetici și a celor de adsorbție trebuie cunoscute pentru a se evita interpretarea eronată a polarogramelor.

Având o viziune generală asupra diferiților factori care influențează curentul de electroliză în polarografia clasică și forma curbelor polarografice, se pot enunța o serie de criterii practice de investigare a naturii diferiților curenți polarografici, care sunt rezumate în figura 2.4, [17, 26].

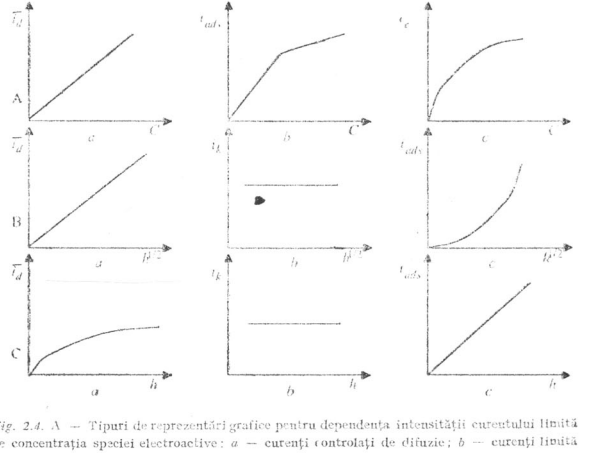


Fig. 2.4. A — Tipuri de reprezentări grafice pentru dependența intensității curentului limită de concentrația speciei electroactive: *a* — curenți controlați de difuzie; *b* — curenți limită controlați de adsorbție; *c* — curenți limită catalitici; B — reprezentările grafice ale dependenței curentului limită de $h^{1/2}$: *a* — curenți controlați de difuzie; *b* — curenți limită cinetici; *c* — curenți limită controlați de adsorbție; C — reprezentările grafice ale curentului limită de *h*: *a* — curenți limită controlați de difuzie; *b* — curenți limită controlați cinetic; *c* — curenți limită controlați de adsorbție.

În anumite condiții unda polarografică este însoțită de o creștere bruscă a intensității curentului polarografic, înainte ca aceasta să revină la un platou al curentului limită de difuzie. Un astfel de maxim nedorit, cunoscut ca *maxim polarografic* este atribuit curgerii hidrodinamice a soluției în jurul picăturii de mercur aflată în creștere și poate fi suprimat prin adăugarea unei cantități mici dintr-o substanță tensioactivă (soluție proaspătă de gelatină, Triton X-100).

Când soluția de probă conține mai mult decât o specie reductibilă se vor observa curenți de difuzie rezultați de la fiecare dintre ele. Înălțimile treptelor succesive pot fi utilizate la determinarea cantitativă a analiților individuali, cu condiția ca între potențialele lor de semiundă să existe o diferență rezonabilă (>0,2V). Limita de bază a celei de-a doua specii este obținută prin extrapolarea curentului limită de difuzie al primului proces. Cu un domeniu de potențial de aproximativ 2 V, pot fi observate 5—7 unde polarografice. Parametrii soluției cum ar fi *p*H-ul sau concentrația agenților complexanți, pot fi manipulați pentru a deplasa voit potențialul de semiundă și astfel se îmbunătățește rezoluția celor două unde succesive. Unde succesive sunt observate și pentru probe care conțin un singur analit care se reduce în două sau mai multe etape (de exemplu: 1,4-diazepine, tetracicline).

Curentul de fond sau curentul rezidual, care parcurge celula polarografică în absența speciilor electroactive de interes, este compus din contribuții datorate procesului de încărcare a stratului dublu electric și a reacțiilor redox ale impurităților eventual prezente, precum și al solvenților, electrolitului sau electrodului. Ultimele procese (de exemplu, evoluția hidrogenului și oxidarea mercurului din electrod) sunt cele care limitează domeniul de potențiale accesibile. În soluții acide, limita fondului catodic se deplasează cu aproximativ 59 mV/unitate de pH către potențiale mai pozitive când pH-ul scade. În limita potențialelor de lucru, curentul capacitiv este componenta majoră a fondului, care fixează limita de detecție. Curentul capacitiv este un curent nefaradaic, adică un curent care nu ascultă de legile electrolizei și reprezintă curentul necesar încărcării interfeței electrod-soluție, care se comportă ca un condensator, la modificarea potențialului sau a ariei electrodului (v. 1.4). Astfel, curentul capacitiv este prezent în toate experimentele polarografice convenționale, indiferent de puritatea reactivilor, fiind descris de expresia:

$$i_c = C_{F(t)} \frac{dA}{dt} (\varepsilon_m - \varepsilon), \qquad (2-41)$$

unde: $C_{F(t)}$ este capacitatea stratului dublu al electrodului; $dA/dt = 0{,}85q^{2/3}t^{-1/3}$ — viteza de variație a ariei suprafeței electrodului; ε_m — potențialul pentru care sarcina $q = 0$.

Datorită modificării neglijabile a potențialului pe parcursul vieții picăturii de mercur, curentul capacitiv asociat baleiajului de potențial poate fi ignorat. Valoarea curentului capacitiv polarografic depinde astfel de modificarea în timp a ariei electrodului.

În prezența unor specii electroactive, pe lângă transformarea electrochimică a acestora, are loc și încărcarea continuă a stratului dublu electric provocată de variația suprafeței electrodului; prin urmare, intensitatea totală a curentului polarografic rezultă din însumarea a doi termeni, i_f și i_c, unde curentul faradaic $i_f \approx i_d \approx t^{1/6}$, în timp ce $i_c \approx t^{-1/3}$ (fig. 2.5.), adică: $i_{total} = i_f + i_c$, cu

$$\overline{i_d} = \frac{6}{7} i_d(\tau) = 0{,}627\, zFD^{1/2}q^{2/3}\tau^{1/6}C^0 \qquad (2-42)$$

și

$$\overline{i_c} = \frac{3}{2} i_c(\tau) = 0{,}85\, C_{F(t)}(\varepsilon_m - \varepsilon)q^{2/3}\tau^{-1/3}. \qquad (2-43)$$

Semnificația analitică a curentului capacitiv depinde de cât de mare este acesta față de curentul de difuzie. Când concentrația analitului este în domeniul $10^{-6} - 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1}, curentul polarografic este preponderent faradaic și se obține o undă polarografică bine definită. Oricum, la concentrații mai coborâte de analit, contribuția curentului capacitiv devine comparabilă cu cea a semnalului analitic și măsurarea devine dificilă sau chiar imposibil de realizat. Astfel, limita de detecție a polarografiei clasice este limitată la domeniul $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot$ L^{-1} de către curentul capacitiv. Limite de detecție mai coborâte se pot obține pentru analiții al căror potențial redox este mai apropiat de potențialul sarcinii nule, ε_m. Atunci când măsurarea intensității curentului polarografic se face către

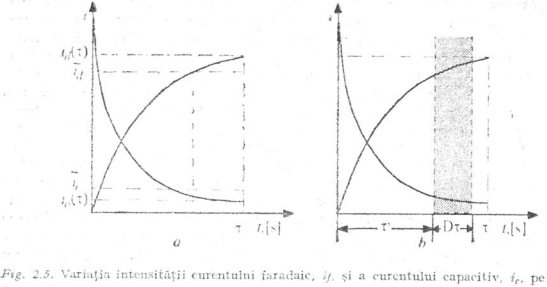


Fig. 2.5. Variația intensității curentului faradaic, i_f, și a curentului capacitiv, i_c, pe durata de viață a unei picături, *a* și principiul măsurării intensității curentului polarografic în polarografia cu eșantionare (tastpolarografia), *b*.

sfârșitul timpului de viață al picăturii, pe un interval $\Delta\tau$ (fig. 2.5, *b*), deci când curentul faradaic tinde către valoarea sa maximă, iar cel capacitiv către valoarea sa minimă, ne aflăm în cazul polarografiei cu eșantionare (tastpolarografie), unde raportul i_d/i_c este mai mare decât în polarografia clasică, iar limita de detecție în aceste condiții este $5 \cdot 10^{-6}$ mol $\cdot L^{-1}$. Tehnicile polarografice avansate, discutate în cele ce urmează, oferă limite de detecție mai coborâte, datorită dependențelor diferite de timp ale curenților ce constituie semnalul analitic și curentul capacitiv. Astfel de dezvoltări au dus la o oarecare scădere a utilității polarografiei în curent continuu în domeniul determinării concentrațiilor.

2.2.3. Tehnici polarografice în curent alternativ

Importanța deosebită a tehnicilor de măsurare în curent alternativ utilizate în electrochimie (măsurări de impedanță și admitanță în cele mai diverse scopuri, măsurări de constante dielectrice, titrări în radiofrecvență etc.), s-a manifestat și în dezvoltarea modernă a polarografiei încă din perioada anilor '50.

Strict vorbind, ar fi normal ca toate procedurile care propun utilizarea unei tensiuni care variază periodic în timp, suprapusă peste tensiunea uniform variabilă folosită în polarografia clasică să fie incluse în conceptul de polarografie în curent alternativ, atunci când electrodul de lucru este electrodul picător de mercur. Totuși, pentru simplificare, vor fi considerate tehnici polarografice în curent alternativ numai acele tehnici în care o tensiune alternativă de mică amplitudine ($\leqslant$50 mV) și de joasă frecvență ($<$350 Hz) este suprapusă unei tensiuni uniform variabile de polarizare aplicată electrodului picător de mercur. Tensiunea alternativă poate fi de diferite forme: sinusoidală, pătrată, pătrată redusă, în dinți de ferăstrău, triunghiulară etc., așa cum se poate observa în figura 2.6. [17].

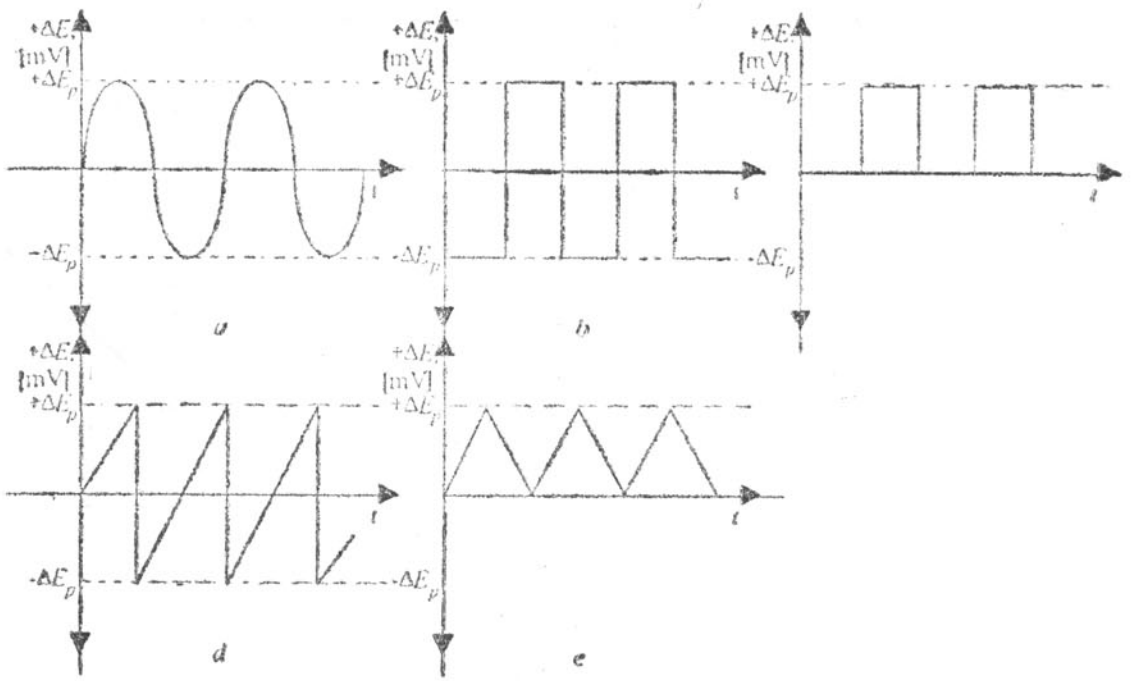


Fig. 2.6. Tipuri de tensiuni alternative folosite în tehnicile polarografice în curent alternativ: *a* — sinusoidală; *b* — pătrată; *c* — pătrată redusă; *d* — în dinți de fierăstrău; *e* — triunghiulară.

Sub acțiunea semnalului de intrare aplicat electrodului picător de mercur, răspunsul sistemului electrochimic va fi un semnal complex, acesta fiind curentul sumă, i_s, al componentelor faradaice și nefaradaice (capacitive) continue și respectiv alternative, adică:

$$i_s = i_{f=} + i_{f\sim} + i_{c=} + i_{c\sim}, \qquad (2-44)$$

În relația (2—44), indicele f semnifică curentul faradaic; c — curentul capacitiv; $=$ — componenta continuă, $\sim$ — componenta alternativă.

De obicei, obiectul principal al cercetărilor este procesul faradaic (în cele mai multe cazuri, componenta alternativă), acționându-se în sensul eliminării curentului capacitiv.

2.2.3.1. *Polarografia în curent alternativ sinusoidal — armonica fundamentală*

Polarografia în curent alternativ sinusoidal a apărut în jurul anului 1940, iar interesul pentru această tehnică a crescut în jurul anilor '50, aceasta prezentând o mare importanță în rândul tehnicilor electrochimice [2, 17].

Principiul acestei tehnici este următorul: la o tensiune continuă uniform variabilă aplicată între electrodul picător de mercur și electrodul de referință, tensiune care variază lent și liniar la baleierea domeniului de potențial dorit, este modulată o tensiune alternativă sinusoidală de mică amplitudine (1—50 mV) și frecvență joasă (10—250 Hz). Prin urmare, la regi-

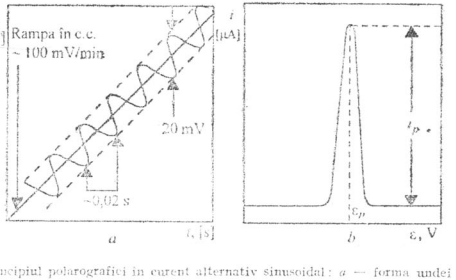


Fig. 2.7. Principiul polarografiei în curent alternativ sinusoidal: *a* — forma undei potențialului de excitare; *b* — semnalul de răspuns al sistemului electrochimic în polarografia în curent alternativ sinusoidal (polarograma).

mul de difuzie evasistaționar dat de tensiunea continuă aplicată, se suprapune un regim nestaționar alternativ, care însă practic nu perturbă pe primul. În aceste condiții, curentul polarografic care traversează celula constă din trei componente: o componentă continuă de difuzie, legată de reacția de electrod, care se produce sub influența modificării lente a tensiunii continue aplicate; componenta capacitivă alternativă, dată de modificarea tensiunii alternative sinusoidale conectată cu încărcarea și descărcarea stratului dublu electric; o componentă alternativă, dată de modificarea tensiunii alternative, dar legată de reacția de electrod.

În cadrul acestei tehnici, componenta continuă a curentului care traversează celula polarografică este înlăturată cu ajutorul unui filtru și este măsurată doar rezultanta componentelor alternative, cauzate de modificarea periodică a tensiunii suprapuse, care, reprezentată în funcție de potențialul continuu aplicat electrodului, conduce la obținerea polarogramei în curent alternativ sinusoidal convențională, fiind diferită ca formă de cea obținută în cadrul polarografiei în curent continuu (curbă cu maxim) (fig. 2.7.). Frecvența curentului alternativ măsurat este aceeași cu cea a tensiunii alternative suprapuse. Curentul alternativ va fi și el sinusoidal și nedeformat numai în cazul în care linia de zero a tensiunii alternative suprapuse coincide cu potențialul de semiundă al speciei electroactive. În polarografia în curent alternativ sinusoidal este măsurat numai curentul alternativ cauzat de modificarea potențialului aplicat electrodului de lucru. Prin urmare, componenta capacitivă a curentului alternativ este înregistrată împreună cu cea faradaică și deci, această tehnică, în acest aranjament, nu poate fi cu mult mai sensibilă decât polarografia în curent continuu.

Considerând semnalul de răspuns al sistemului electrochimic, intensitatea curentului alternativ obținută pentru amplitudini mici ($\Delta E \leqslant 8/z$ mV) ale tensiunii alternative suprapuse, intensitatea curentului care conduce la obținerea polarogramelor pentru reacții reversibile, este descrisă de relația:

$$i(\omega t) = \frac{z^2F^2AC_{Ox}(\omega D_{Ox})^{1/2}\Delta E}{4RT\cos^2(j/2)} \sin(\omega t + \pi/4), \qquad (2-45)$$

unde: A este aria suprafeței electrodului; C_{Ox} — concentrația speciei electroactive în soluție; t — timpul; $j = (\varepsilon_{cc} - \varepsilon^r_{1/2})\ zF/RT$; ε_{cc} — componenta continuă a potențialului aplicat electrodului; $\varepsilon^r_{1/2}$ — potențialul de semiundă reversibil în curent continuu; ΔE — amplitudinea tensiunii alternative.

Valoarea maximă a intensității curentului alternativ măsurat în polarografia în curent alternativ sinusoidal este, în general, o funcție de concentrația speciei electroactive și se utilizează în mod normal ca parametru de bază în aplicațiile analitice ale acestei tehnici. Pentru o reacție reversibilă de electrod, intensitatea acestui curent maxim este descrisă de ecuația:

$$i_p = \frac{z^2F^2AC_{Ox}(\omega t)^{1/2}\Delta E}{4RT} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right), \qquad (2-46)$$

care, la fel ca expresia (2—45), este o funcție sinusoidală, în care i este defazat cu $\pi/4$ radiani față de tensiunea alternativă sinusoidală aplicată celulei polarografice. Potențialul de pic, ε_p, este potențialul corespunzător valorii i_p și este relativ apropiat de potențialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ indicat în polarograma în curent continuu ($\varepsilon_p \approx \varepsilon_{1/2}$), și este caracteristic pentru o anumită specie electroactivă aflată într-un anumit fond electrolitic.

Forma polarogramei în curent alternativ sinusoidal (fig. 2.7, *b*) este descrisă de ecuația:

$$\varepsilon_{cc} = \varepsilon^r_{1/2} + \frac{2RT}{zF} \ln\left[\left(\frac{i_p}{i}\right)^{1/2} \pm \left(\frac{i_p - i}{i}\right)^{1/2}\right], \qquad (2-47)$$

care permite să se arate că potențialul de pic al undei, ε_p, este egal cu $\varepsilon^r_{1/2}$ pentru o reacție reversibilă de electrod.

Ecuația (2—47) are aceeași formă ca și prima derivată a polarogramei în curent continuu obținută pentru o reacție reversibilă de electrod.

Prin examinarea ecuației (2—47) se poate observa că ε_{cc} la jumătatea înălțimii polarogramei, când $i = i_p/2$, este:

$$\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{1/2} + \frac{2RT}{zF} \ln\left(\sqrt{2} - 1\right) \qquad (2-48)$$

sau

$$\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{1/2} - \frac{2RT}{zF} \ln\left(\sqrt{2} - 1\right), \qquad (2-49)$$

unde cele două soluții corespund celor două părți echivalente ale polarogramei în curent alternativ sinusoidal la semiînălțime, $b_{1/2}$:

$$b_{1/2} = \frac{2RT}{zF} \ln\left(\frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1}\right) = 1{,}152 \cdot 2{,}303\,\frac{RT}{zF}. \qquad (2-50)$$

La 25°C, $b_{1/2}$ din expresia (2—50) are valori apropiate de $90/z$ mV, iar măsurarea experimentală a lărgimii la semiînălțime constituie un criteriu de verificare a reversibilității sau ireversibilității proceselor de electrod în curent alternativ sinusoidal-armonica fundamentală.

Pentru reacții reversibile de electrod, când $\Delta E \leqslant 8/z$ mV, reprezentarea grafică a funcției $\varepsilon_{cc} = f\left\{\lg\left[\left(\frac{i_p}{i}\right)^{1/2} \pm \left(\frac{i_p - i}{i}\right)^{1/2}\right]\right\}$ poate fi perfect

liniară pe o porțiune cuprinsă între 10% și 90% din aceasta, a cărei pantă trebuie să fie $118{,}3/z$ mV [17].

Din cele de mai sus reiese că pentru o reacție reversibilă de electrod, intensitatea curentului alternativ măsurată este o funcție sinusoidală, fiind defazată cu $\pi/4$ față de tensiunea alternativă suprapusă, depinzând de o serie de parametri caracteristici acestei tehnici ca: frecvența ν și amplitudinea ΔE ale tensiunii alternative suprapuse, deci $i = f(\nu, \Delta E)$ și este independentă de k° (constanta de viteză standard a transferului de sarcină eterogen) și, deoarece $A \approx q^{2/3}t^{2/3}$ este independent și de înălțimea coloanei de mercur pentru un anumit timp de picurare controlat experimental. Potențialul de pic este independent de concentrație, de timpul de picurare al electrodului de lucru și de forma undei polarografice. Trebuie precizat că în polarografia în curent alternativ sinusoidal, procesele faradaice de electrod pot fi subîmpărțite în patru clase, astfel:

1. procese de electrod reversibile (controlate de difuzie și cu răspuns nernstian);

2. procese de electrod cvasireversibile:
   — transfer de sarcină reversibil în curent continuu;
   — transfer de sarcină cvasireversibil în curent continuu;

3. procese de electrod ireversibile;

4. procese de electrod cuplate cu reacții chimice competitive și cu fenomene de adsorbție.

Considerațiile făcute anterior sunt valabile pentru procese de electrod reversibile, pentru care undele obținute sunt controlate de difuzie la toate valorile de potențial continuu aplicate; situații într-adevăr destul de rar întâlnite în practică. Pentru acest gen de proces valorile lui k^0 sunt cuprinse între 0,5 și 1 cm $\cdot$ s^{-1}, la frecvențe $\leqslant 100$ Hz, lucru care dovedește că polarografia în curent alternativ sinusoidal poate fi utilizată pentru studiul reacțiilor de electrod cu cinetici mai rapide decât cele accesibile polarografiei în curent continuu.

În cazul proceselor cvasireversibile și ireversibile de electrod, curbele $i = f(\varepsilon)$ au tot formă de pic, dar potențialul de pic diferă considerabil de potențialul de semiundă polarografic reversibil.

Mărimea intensității curentului alternativ $i(\omega t)$ pentru un proces de electrod cvasireversibil este o funcție destul de complicată. Curbele polarografice pentru astfel de procese prezintă picuri extrem de largi care au o sensibilitate foarte scăzută la variația concentrației speciei electroactive (curent mic pe unitatea de concentrație), în comparație cu polarogramele proceselor de electrod reversibile în curent alternativ sinusoidal. Pentru un proces de electrod total ireversibil, în general, în aplicațiile analitice, polarografiei în curent alternativ sinusoidal îi vor fi preferate serviciile polarografiei în curent continuu sau cele ale polarografiei impulsionale.

2.2.3.2. *Polarografia în curent alternativ sinusoidal cu detecție sensibilă de fază*

În orice rețea de curent alternativ, intensitățile curenților alternativi se află într-o anumită relație de fază față de tensiunea de alimentare, iar mărimile lor la diferite unghiuri de fază sunt legate vectorial. Dacă in-

tensitatea curentului capacitiv și cea a curentului faradaic prezintă relații de fază diferite una față de alta, și dacă măsurarea intensității curentului alternativ care traversează celula polarografică se face la anumite valori ale unghiului de fază, atunci va fi posibilă discriminarea curenților, și măsurarea numai a intensității curentului alternativ sinusoidal cu 90° față de tensiunea de alimentare. Intensitatea curentului faradaic prezintă o relație de fază care depinde de natura procesului de electrod [6, 17]. Astfel, pentru procese de electrod reversibile în curent alternativ, unghiul de fază va fi apropiat de 45°, pentru polarografia în curent alternativ la frecvențe joase, când sistemul se apropie de condiții de reversibilitate, determină unghiuri de fază mai mici de 45°. În figura 2.8. sunt ilustrate relațiile de fază între intensitatea curentului faradaic și intensitatea curentului capacitiv. Din această figură și din cele discutate mai sus rezultă că măsurările pot fi efectuate la 0° și 180° față de tensiunea alternativă aplicată, când componenta curentului capacitiv este nulă, iar semnalul măsurat va fi $\pm\sqrt{2}/2$ din intensitatea curentului faradaic, pentru un proces de electrod reversibil în curent alternativ sinusoidal. Prin urmare, discriminarea curentului capacitiv este realizată utilizând un detector de fază capabil să detecteze numai acea componentă a curentului alternativ sinusoidal corespunzătoare unui anumit unghi de fază, acesta fiind principiul *polarografiei în curent alternativ sinusoidal cu detecție sensibilă de fază.*

Din cele prezentate aici pot fi apreciate avantajele teoretice și practice ale utilizării polarografiei în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă față de polarografia în curent alternativ convențională (coboară limita de detecție sub $1 \cdot 10^{-7}$ mol $\cdot$ L^{-1}), care pot fi apreciabile.

În figura 2.9. este prezentată spre exemplificare dependența curentului faradaic și a curenților capacitivi de valorile unghiului fazei de detec-

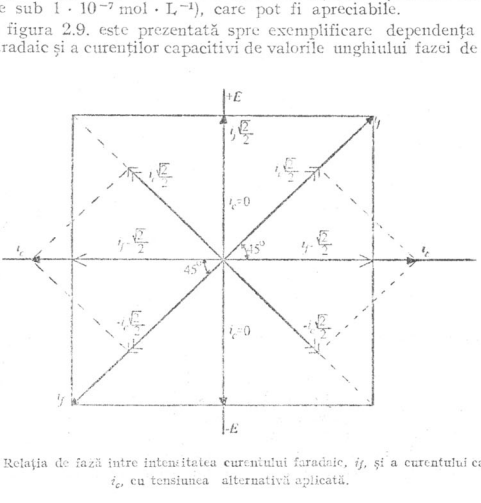


Fig. 2.8. Relația de fază între intensitatea curentului faradaic, i_f, și a curentului capacitiv, i_c, cu tensiunea alternativă aplicată.

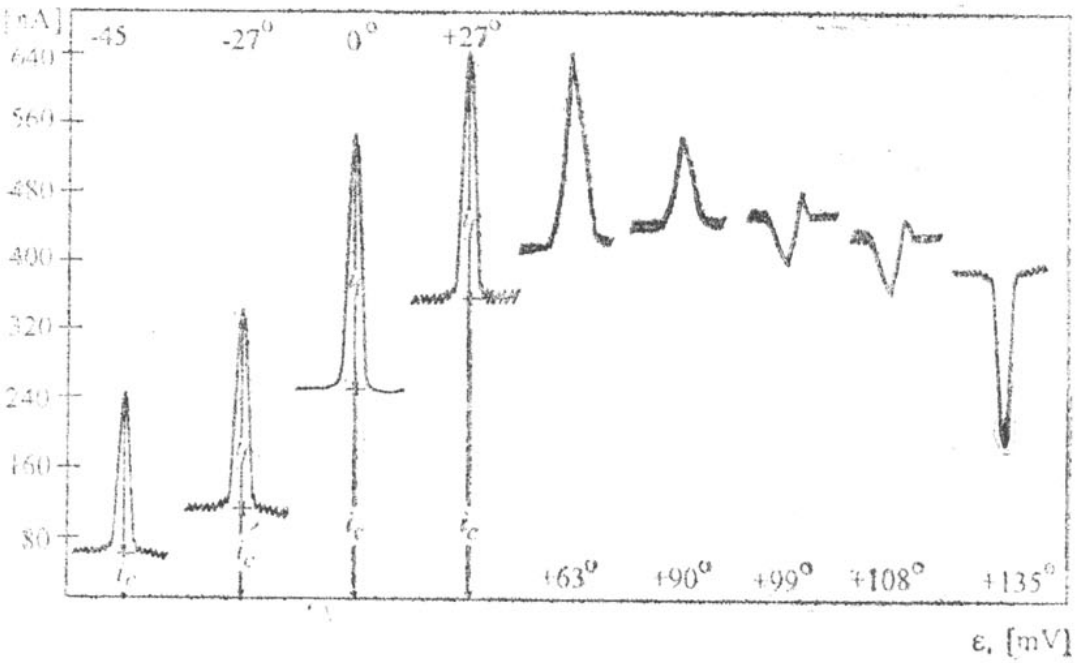


Fig. 2.9. Intensitatea curentului faradaic și a curenților capacitivi înregistrați la diferite unghiuri de fază în raport cu tensiunea alternativă aplicată pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+}, la electrodul picător de mercur, în KCl 0,1 mol · L^{-1}; $\Delta E = 5$ mV; $\nu = 50$ Hz; $C_{Mn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}; viteza de baleiaj 300 mV · min^{-1} [67, 68].

ție în raport cu tensiunea alternativă aplicată, pentru procesul de electrod corespunzător reducerii ionului Mn^{2+} pe electrodul picător de mercur, în mediu apos de KCl 0,1 mol · L^{-1} [67, 68]. Se poate observa o comportare așteptată a curentului faradaic, dar atunci când Φ este 90° sau 270°, intensitatea curentului faradaic nu devine nulă, așa cum rezultă din compunerea vectorială. Această anomalie este, de cele mai multe ori, rezultatul comportării neideale datorită căderii de tensiune, iR, pe celula polarografică.

Polarografia în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă a fost aplicată cu succes în determinările analitice [69, 70] și, în combinație cu polarografia în curent alternativ convențională reprezintă un instrument valoros de obținere a unor date pentru studii cinetice.

2.2.3.3. *Polarografia în curent alternativ sinusoidal cu rectificarea curentului faradic*

Impedanțele aferente procesului faradaic și procesului de încărcare a stratului dublu electric nu sunt perfect liniare și drept urmare, curentul rezultat în polarografia în curent alternativ sinusoidal conține armonici de ordin superior și o componentă „rectificată" de curent continuu.

Dacă două frecvențe ν_1 și ν_2 sunt aplicate unei celule electrochimice, vor fi generate semnale neliniare la frecvențele sumă, $\nu_1 + \nu_2$ și diferență $\nu_1 - \nu_2$, în afară de armonicele normale ce vor fi considerate în continuare. Măsurarea componentei $\nu_1 - \nu_2$ constituie polarografia cu intermodulare

și această tehnică oferă un raport foarte favorabil între curentul faradaic și curentul capacitiv.

Măsurarea termenului de ordin zero, care este curentul continuu indus prin aplicarea semnalului constituit dintr-o componentă continuă ε_{dc} și una alternativă de formă sinusoidală:

$$\varepsilon = \varepsilon_{dc} - \Delta E \sin \omega t, \qquad (2-51)$$

constituie principiul *polarografiei cu rectificarea curentului faradaic.*

Deoarece neliniaritatea procesului faradaic este considerabil mai mare decât cea a procesului de încărcare a stratului dublu, metoda de măsurare a componentei faradaice rectificate a fost utilizată ca mijloc de elucidare a contribuției curentului capacitiv [6, 17, 70].

Având în vedere valoarea relativ mică a componentei faradaice rectificată, este dificilă punerea în evidență a acesteia în prezența curentului polarografic continuu normal. Sunt necesare condiții speciale experimentale care necesită utilizarea unor soluții conținând atât forma redusă cât și forma oxidată a cuplului redox electroactiv. În aceste condiții, măsurarea curentului continuu rectificată poate fi făcută la potențialul de echilibru, unde curentul continuu normal este nul.

Tehnica are aplicații analitice, dar mai ales aplicații cinetice, facilitate de prezența simultană în soluție a ambelor forme, Ox și Red, ale speciei electroactive considerate. Cu ajutorul acestei tehnici au fost analizate amestecuri de specii electroactive ale căror potențiale de semiundă diferă cu numai 20 mV [71]. Măsurările polarografice de acest gen se fac la frecvențe mari, când impedanța celulei depinde numai de impedanța datorată capacității stratului dublu electric și rezistenței chimice. În același timp, componenta faradaică rectificată este slab influențată de procesul de încărcare a stratului dublu electric (tensiunea efectivă este egală cu produsul dintre intensitatea curentului de încărcare și capacitatea stratului dublu).

O variantă a tehnicii prezentate mai sus o constituie polarografia diferențială cu rectificarea curentului faradaic, în care peste potențialul continuu aplicat electrodului de lucru se suprapune un potențial alternativ de mică amplitudine. În modul de prelucrare a semnalului de răspuns se separă mai întâi, cu ajutorul unui filtru trece-jos, curentul alternativ rezultat, iar apoi se măsoară efectul de rectificare faradaică prin diferența dintre curentul continuu obținut înainte și după aplicarea semnalului alternativ [72]. Tehnica poate fi aplicată atât în scopuri analitice, cât și cinetice.

2.2.3.4. *Polarografia în curent alternativ sinusoidal cu înregistrarea armonicelor secundare*

Neliniaritatea proceselor faradaice și de încărcare a stratului dublu electric generează componente armonice superioare ale semnalului de răspuns în polarografia în curent alternativ. În acest tip de măsurări se minimalizează contribuția curentului capacitiv deoarece, așa cum s-a menționat, neliniaritatea impedanței faradaice este mult mai mare decât cea a impedanței datorate încărcării stratului dublu electric. Ca și în cazul po-

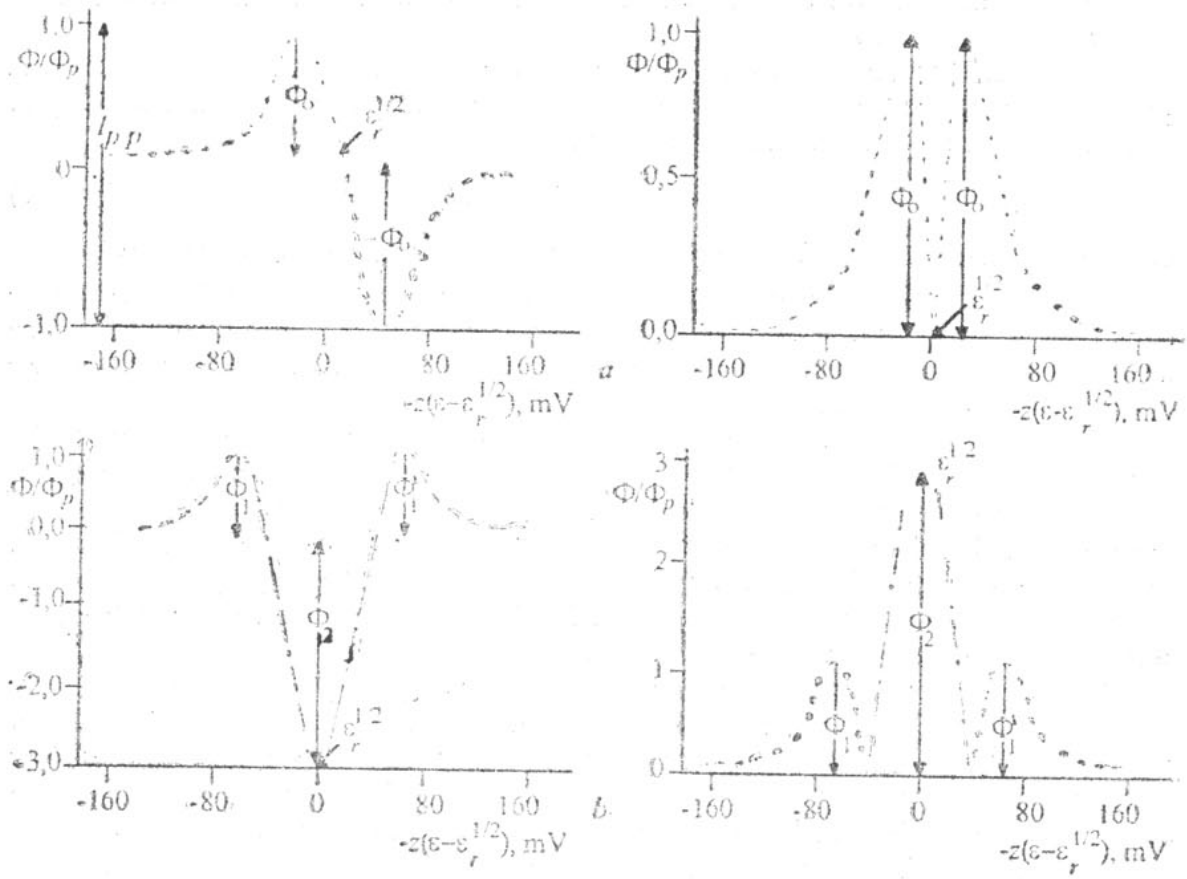


Fig. 2.10. Polarograma : *a* — armonica a doua ; *b* — cea de-a treia pentru un proces reversibil în curent alternativ sinusoidal (stânga) cu fază sensibilă ; (dreapta) fără fază sensibilă [17]

larografiei în curent alternativ-armonica fundamentală (ν), în tehnica de înregistrare a celei de a doua armonici a curentului (2ν) forma și mărimea semnalului de răspuns al sistemului depind de cinetica transferului de sarcină și de reacțiile chimice care însoțesc reacția de electrod. Înălțimea semnalului de răspuns este proporțională cu concentrația de volum și cu amplitudinea semnalului alternativ aplicat. [73]. Contribuția curentului de încărcare poate fi redusă prin detectarea selectivă a fazei [69]. În figura 2.10. sunt prezentate polarogramele în curent alternativ sinusoidal convențională și polarografie în curent alternativ cu detecție sensibilă a fazei. În figura 2.10, *a*, φ este intensitatea curentului alternativ la 2ν, $i(\omega t)$ și φ_p maximul sau minimul. φ este parametrul proporțional cu concentrația în polarografia în curent alternativ sinusoidal — armonica fundamentală (ν). Armonica a treia cu parametrii Φ și Φ_p ca parametri analogi, este prezentată în figura 2.10, *b*.

Dacă s-a stabilit intensitatea curentului de sarcină ca având valori foarte scăzute în polarografia în curent alternativ-armonica a doua, se pune întrebarea dacă mai este nevoie să se utilizeze detecția cu fază sensibilă. Se pare că este totuși avantajos să fie utilizată. Se oferă posibilitatea discriminării curentului de sarcină. În general, folosirea detecției cu fază sensibilă în determinările analitice cu polarografia în curent alternativ-armonica a doua este pentru multe situații un experiment prudent

cu toate că este adevărat că nici pe departe nu este la fel de important ca cel realizat prin tehnica armonicii fundamentale.

Din figura 2.10, se poate vedea că localizarea potențialului $\varepsilon_{1/2}$ (cazul reversibil) este simplă și clară în modul de reprezentare a funcției 2ν. Este implicat punctul de intersecție la zero (cu fază sensibilă) sau minimum (fără fază sensibilă).

Forma undei în tehnicile armonice, a doua sau de alte ordine secundare este determinată în general de acuratețea măsurării parametrilor reținuți de la tehnicile fundamentale. Devay și colaboratorii [74] au descris condițiile optime pentru măsurarea armonicii a doua, iar Smith [6, 12] a descris amplitudinea curentului alternativ cu ajutorul ecuației:

$$I(2\omega t) = \frac{2^{1/2} n^{3/2} AC(\omega D)^{1/2} \Delta E^{1/2}}{16 k^2 T^2 \cos k^3 (J/2)} \sin(\omega t - \pi/2). \qquad (2-52)$$

Această ecuație este valabilă numai la amplitudini mici, $16/z$ mV. O dificultate posibilă întâlnită în măsurările pentru armonica secundară o constituie faptul că $I(2\omega t)$ este de mică amplitudine și deci zgomotul instrumentului poate crește sensibilitatea față de curentul de sarcină. Deși s-a demonstrat că armonicele de ordinul trei, de ordinul patru sau de alte ordine superioare pot fi într-adevăr măsurate cu ajutorul instrumentației moderne, s-a ajuns la concluzia că acestea nu prezintă avantaje deosebite [17].

În unele cazuri particulare, rezultatele obținute prin tehnicile care prelucrează armonicele de ordinul doi se deosebesc de rezultatele furnizate de alte tehnici. Această situație poate fi explicată astfel:

— curenții de ordin superior sunt mult mai sensibili la efecte cinetice decât curenții armonicelor fundamentale;

— frecvențele mai mari utilizate, de obicei, în tehnicile de ordinul doi introduc controlul cinetic al proceselor rapide, care nu sunt importante la frecvențe mai mici sau la timpi de observare prelungiți.

2.2.3.5. *Tensametria*

Un aspect deosebit de important al polarografiei în curent alternativ sinusoidal îl constituie faptul că nu numai procesele de electrod generează semnale măsurabile în intensitate a curentului sau potențialului, ci și variațiile densității de sarcină electrică la interfață care sunt legate de variația capacității stratului dublu electric. Curentul capacitiv poate fi utilizat în scopul determinării unor specii inactive din punct de vedere electrochimic, dar care se adsorb la interfața electrod-soluție la un anumit potențial aplicat electrodului de lucru. În domeniul de potențiale în care are loc adsorbția (desorbția), capacitatea stratului dublu electric variază puternic, ceea ce conduce la variații bruște ale intensității curentului alternativ. Asemenea curbe de variație a intensității curentului alternativ se numesc *curbe tensametrice*, iar tehnica care le folosește se numește *tensametrie* [2, 17, 75, 76].

Termenul „tensametrie" propus de Breyer și Hacobian [77], derivând de la cuvintele „tensiune" (tensiune superficială) și „ametrie" (măsurarea intensității curentului) s-a utilizat inițial doar pentru polarografia în curent

alternativ sinusoidal-armonica fundamentală pentru specii chimice electroinactive. Introducerea acestui termen a fost necesară în vederea evitării confuziei între procesele în curent alternativ sinusoidal însoțite de transfer de electroni și procesele de adsorbție-desorbție neînsoțite de transfer de electroni. Posibilitatea confuziei ar putea apărea în cazurile în care curbele $i = f(\varepsilon)$ date de cele două tipuri de procese sunt observate concomitent pe unul și același grafic. Astfel, este convenabil să se spună unde polarografice în curent alternativ sinusoidal și respectiv unde tensametrice, deși tehnica instrumentală prin care sunt obținute aceste curbe este aceeași în ambele cazuri.

O polarogramă obținută prin tensametrie reflectă modificările capacității diferențiale a stratului dublu electric în funcție de potențialul aplicat electrodului de lucru; asta înseamnă că este aproximativ aceeași cu cele obținute prin metoda punții.

În prezent, toate tehnicile polarografice și voltametrice utilizate pentru determinarea speciilor electroinactive (în principal organice), care se bazează pe fenomene de adsorbție, exceptând maximele polarografice și efectele de inhibare sunt grupate sub denumirea generică de „tensametrie".

Cel mai mare interes față de această tehnică, evidențiat de numărul lucrărilor care-i sunt afectate, a apărut la mijlocul anilor '60 și începuturile anilor'70. Pe parcursul acestei perioade, majoritatea grupurilor de substanțe potențial determinabile prin tensametrie, au fost caracterizate utilizând polarografia în curent alternativ-armonica fundamentală și un electrod picător de mercur. Aceste lucrări au fost trecute în revistă de către Breyer și Bauer [2] și Jehring [75]. Utilizarea altor tehnici tensametrice și a preconcentrării adsorbtive a analitului pe electrodul de mercur cu picătură suspendată înainte de măsurarea finală constituie noi posibilități pentru dezvoltarea tensametriei. Datele din literatură [2, 75—81], în special cele prezentate de Z. Lukaszewski în 1993, acoperă satisfăcător aplicațiile polarografiei de adsorbție și ale tensametriei, atât la concentrații mari, cât și la concentrații foarte mici (nivel de urme). Lista compușilor electroactivi și neelectroactivi cu proprietăți superficiale este destul de lungă, începând cu speciile metalice superficial active și continuând cu o multitudine de molecule organice superficial active, inactive electrochimic incluzând alcooli, amine, cetone, insecticide, polimeri organici, fenoli, polinucleotide, proteine, zaharuri, terpenoide etc. [2]

Relația dintre semnalul analitic tensametric și concentrația analitului în masa soluției este complexă și soluția exactă nu a fost încă găsită. Aceasta privește și bazele termodinamice ale semnalului analitic. Toate semnalele posibile de natură tensametrică depind de concentrația de suprafață a analitului (Γ), care, în schimb, reflectă modificări de concentrație în masa soluției.

Dependența concentrației de suprafață de concentrația în masa soluției poate fi descrisă cu ajutorul diferitelor izoterme de adsorbție. O ecuație generală a izotermei care poate descrie precis toate cazurile posibile ale stării de echilibru între concentrația analitului în masa soluției și acoperirea sa de suprafață nu a fost găsită încă. Izoterma Frumkin [76] se pare a fi cea mai apropiată de o astfel de descriere. Ea se bazează pe modelul a doi condensatori legați în paralel:

$$BC = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\ (-2a\theta), \qquad (2-53)$$

unde: B este constanta echilibrului de adsorbție (care este dependentă de potențial); C — concentrația în masa soluției a speciilor care se adsorb; θ — gradul de acoperire a electrodului ($0 < \theta < 1$) și este o constantă care reprezintă interferențele mutuale ale moleculelor adsorbite în stratul superficial, atât de natură atractivă ($a > 0$) cât și de natură respingătoare ($a < 0$). Izoterma Frumkin se transformă în izoterma Langmuir la $a = 0$ (lipsa interferențelor mutuale ale moleculelor adsorbite). Ultima se transformă în izoterma Henry pentru valori mici ale acoperirii θ [când $(1 - \theta) \to 1$].

Relația dintre semnalul analitic și concentrația de suprafață a analitului este tot mai puțin descrisă. Înțelegerea proprietăților unui semnal analitic este mult mai avansată pentru cazurile în care acest semnal reflectă modificări ale capacității diferențiale a stratului dublu. Aceasta se referă la majoritatea tehnicilor tensametrice. În polarografia în curent alternativ sinusoidal utilizată frecvent în forma armonicii fundamentale, capacitatea diferențială a stratului, C_d, este legată de intensitatea curentului alternativ, prin relația:

$$i_{ac} = 2\pi\nu\Delta E C_d \qquad (2-54)$$

unde ν este frecvența, iar ΔE amplitudinea tensiunii alternative suprapuse. Este evident că unde înregistrate în curent alternativ reflectă toate modificările stratului dublu.

Teoria capacității diferențiale a stratului dublu electric, în funcție de potențial, prevede apariția pe curbă a unui minim (ε_{max}) și a două maxime, așa numitele picuri de adsorbție-desorbție, unul situat pe partea anodică și celălalt pe partea catodică a ε_{max} (fig. 2.11.). La minimul curbei, capacitatea diferențială depinde de concentrația de suprafață Γ, după cum urmează:

$$\Delta C_d = C_{d_0} - C_d = (C_{d_0} - C'_d)\Gamma / \Gamma_m, \qquad (2-55)$$

unde concentrația maximă de suprafață (Γ_m) și termenul ($C_{d_0} - C'_d$) sunt constanți pentru o anumită substanță.

Poziția picurilor tensametrice se deplasează în funcție de concentrația în masa soluției, conform relației aproximative:

$$K + \ln C \sim \alpha(\varepsilon_p - \varepsilon_m)^2, \qquad (2-56)$$

unde C este concentrația analitului; ε_p — potențialul de pic; K și α — constante.

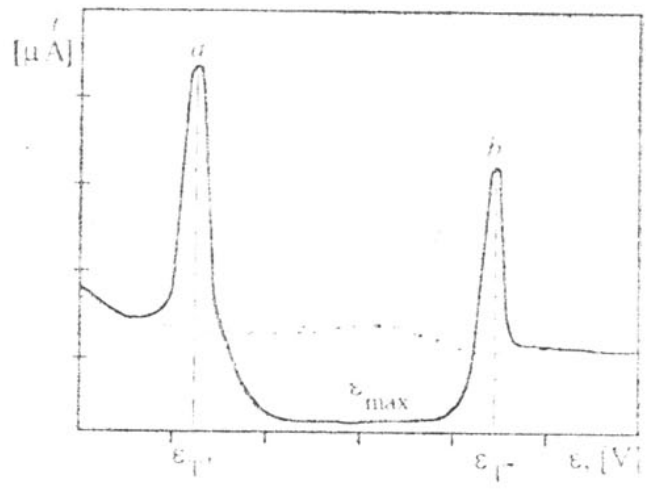


Fig. 2.11. Reprezentarea schematică a unei curbe tensametrice (linia continuă) și a intensității curentului de fond (linia întreruptă): *a* — unda tensametrică pozitivă; *b* — unda tensametrică negativă.

Înălțimea picului (C_d^{max}) se raportează la concentrația în masa soluției [76], după cum urmează:

$$C_d^{max} \sim K_1 \lg C + K_2. \qquad (2-57)$$

Starea de echilibru creează doar condiții de legătură pentru relația reală dintre concentrația în masa soluției și acoperirea suprafeței electrodului. În soluții liniștite atingerea stării de echilibru este guvernată de difuzie și necesită un timp care este mai lung pentru concentrații mai mici [82]. Cazul transportului prin convecție, așa de important din punctul de vedere al preconcentrării, a fost descris de către Parsons [83].

În situația simplă în care soluția conține o singură specie cu proprietăți superficial active, scăderea capacității diferențiale (sau a intensității curentului alternativ) la potențialul adsorbției maxime se comportă de obicei așa cum prevede ecuația (2—55) [75]. De asemenea, dependența se menține într-o anumită vecinătate a lui ε_{max}.

Comportarea picurilor tensametrice este mult mai complicată. Ele se comportă doar parțial conform ecuațiilor (2—56) și (2—57). Pentru poziția picului pot fi deosebite trei tipuri de comportament: poziția picului se deplasează conform ecuației (2—56) [76, 84]; poziția picului se deplasează proporțional cu logaritmul concentrației din masa soluției [2, 75]; poziția picului se menține constantă [85].

Înălțimea picului față de dependența de concentrație prezintă, de obicei, o formă de Γ sau o formă de tip sigmoid [85—87]. Frecvent secțiunea inițială a graficului de calibrare poate fi aproximată ca liniară. Dependența semilogaritmică a înălțimii picului de concentrație (conform ecuației (2—57) poate fi prevăzută în domeniul concentrațiilor mai mari. O proprietate importantă a semnalelor analitice în tensametrie (înălțimea picului și scăderea curentului la adsorbția maximă) este deviația de la graficele liniare de calibrare către valori constante, asociată cu saturarea suprafeței electrodului, adică atingerea Γ_m.

Indiscutabil, dezavantajul principal al utilizării tensametriei este comportarea parțial neregulată a amestecurilor de analiți. Posibilitatea de evitare a acestui neajuns poate fi cheia utilizării mai largi a tehnicilor tensametrice.

Considerații termodinamice au dus la concluzia că atât picurile tensametrice, cât și scăderea intensității curentului la potențialul adsorbției maxime se comportă aditiv, ceea ce este nespecific [88]. Ele reacționează la creșterea concentrației fiecărui component al amestecului cum reacționează un singur component. Vor apărea doar un pic catodic și unul anodic aparținând amestecului. Cu creșterea concentrației totale a componenților amestecului, curentul alternativ de bază al electrodului la potențialul adsorbției maxime va fi suprimat. Ambele picuri vor deveni mai înalte (proporțional cu logaritmul sumei concentrațiilor componenților amestecului) și se vor deplasa cu potențialul, mai departe de maximul de adsorbție, conform ecuației (2—56). Au fost publicate mai multe exemple de asemenea comportare a amestecurilor (*n*-butanol/*n*-pentanol, *n*-pentanol/acid valeric) [88].

Totuși, majoritatea amestecurilor reale prezintă o comportare substanțial diferită. Comportarea lor pare să fie guvernată nu doar de termodinamică, ci și de limitări cinetice. Chiar dacă apare un pic comun al unui amestec a doi componenți similari, înălțimea sa este guvernată mai curând de linii-

tări cinetice (grafice de calibrare liniare), decât de ecuația logaritmică (2—57) caracteristică pentru condiții de echilibru (de exemplu, un amestec de PEG 9 000 și PEG 20 000 [89]).

Frecvent, pe curba tensametrică apar picuri separate ale componenților amestecului, care nu ar trebui să apară din punctul de vedere al considerațiilor termodinamice. Oricum, înălțimile și pozițiile acestor picuri reflectă competiția componentelor pe parcursul procesului de adsorbție. Acest proces este guvernat de factori legați de echilibrul de adsorbție (constanta de adsorbție, concentrația de suprafață maximă, potențialul electrodului etc.) și de factori legați de transport (concentrația în masa soluției, coeficientul de difuzie al analitului și timp). Cu cât concentrația analitului este mai coborâtă cu atât este mai mare timpul necesar atingerii stării de echilibru. Natural, agitarea soluției pe parcursul preconcentrării reduce substanțial timpul necesar atingerii echilibrului.

Concluzionând discuția referitoare la comportarea tensametrică a amestecurilor, au fost scoase în evidență următoarele tipuri de comportări:

1. apare un singur pic al amestecului:

a) picul comun crescând proporțional cu logaritmul sumei concentrațiilor componenților în masa soluției (limitare termodinamică);

b) picul comun crescând proporțional cu suma concentrațiilor componenților (limitări cinetice);

2. apar picuri separate ale componenților din amestec:

a) componenții nu se influențează între ei;

b) înălțimea picului este mai mică decât ar fi de așteptat (competiție);

c) înălțimea picului este mai mare decât ar fi de așteptat (coadsorbție).

Pentru cele două cazuri, același amestec poate îndeplini ambele cazuri dacă se utilizează potențiale de acumulare diferite [76].

Este necesar de menționat că anumite substanțe singure, în anumite condiții, se pot comporta ca amestecuri. Aceasta se referă la cazul substanței care se adsoarbe la două orientări diferite pe suprafața electrodului, una verticală și una orizontală. Moleculele cu aceste două orientări sunt în competiție și substanțele se comportă ca un amestec.

Marea majoritate a cercetărilor termodinamice au fost realizate utilizând polarografia în curent alternativ sinusoidal-armonica fundamentală (cu tensiune sinusoidală suprapusă unei tensiuni baleate liniar). Curba capacității diferențiale este înregistrată utilizând această tehnică când rezistența electrolitului suport este suficient de joasă. Înălțimea picului (atât anodic cât și catodic) sau scăderea intensității curentului măsurat la potențialul adsorbției maxime poate fi utilizat ca semnal analitic. Speciile electroactive (inclusiv oxigenul) pot da interferențe în timpul măsurărilor.

Un semnal tensametric separat (adică fără componentă faradaică) poate fi înregistrat utilizând polarografia în curent alternativ sinusoidal cu detecția sensibilă a fazei [90, 91], care se pare că în ultimii ani a fost cea mai utilizată în tensametrie. Perspective noi în măsurările cu detecție sensibilă de fază pot fi conectate cu polarografia în curent alternativ sinusoidal digitală [92].

Polarografia în curent alternativ sinusoidal-armonica secundară este o soluție rar folosită. Utilizarea acestei tehnici a fost verificată de către Jehring și colaboratorii [93] la electrodul picător de mercur și de către

Bednarkiecwicz și Kublik [94]. În ambele lucrări a fost evidențiat un semnal analitic mai sensibil utilizând această tehnică în comparație cu polarografia în curent alternativ convențională. În această variantă numai înălțimea picului este utilizată ca semnal analitic.

Exceptând polarografia în curent alternativ sinusoidal, pot fi utilizate ca tehnici de monitorizare pentru înregistrarea semnalului tensametric: polarografia cu undă pătrată, polarografia cu impulsuri diferențială și normală. Acest lucru pare a fi ciudat întrucât aceste tehnici sunt dezvoltate, în principal, pentru compensarea curentului de sarcină. Oricum, utilizând chiar aparatura disponibilă comercial, canalizată spre determinarea speciilor electroactive au fost obținute semnale tensametrice utile.

2.2.4. **Polarografia cu undă pătrată**

Polarografia cu undă pătrată (Square Wave Polarography) a fost imaginată de către doi cercetători de la Centrul Atomic Harwell din Marea Britanie, G. C. Barker și I. L. Jenkins, la începutul anilor '60, în scopul obținerii unei metode care să prezinte avantajele polarografiei în curent alternativ sinusoidal, dar cu o sensibilitate crescută [95, 96]. În polarografia în curent alternativ sinusoidal există un curent alternativ produs de modificarea periodică a sarcinii stratului dublu electric, pe lângă curentul capacitiv principal cauzat de creșterea picăturii de mercur pe durata timpului de viață al acesteia. Prin urmare, polarografia cu undă pătrată trebuie să țină cont de cele două componente ale curentului capacitiv.

Principiul polarografiei cu undă pătrată este următorul: la o tensiune continuă uniform variabilă aplicată între electrodul picător de mercur și electrodul de referință, într-un domeniu de potențial dorit, se suprapune o tensiune cu undă pătrată de amplitudine mică ($\leqslant 32$ mV) și frecvență cuprinsă între 225 și 250 Hz. Prin urmare, la regimul staționar creat de tensiunea continuă aplicată, se suprapune un regim nestaționar, periodic, de mică amplitudine, care nu-l perturbă pe primul. Curentul polarografic rezultat este format din două părți: o componentă continuă legată de potențialul de electrod prin relația $i = f(\varepsilon)$ în regim staționar și o parte alternativă, care este suma a doi curenți: curentul faradaic de electroliză și curentul capacitiv rezultat din creșterea picăturii de mercur și din modificarea stratului dublu electric sub acțiunea tensiunii alternative cu undă pătrată, variația lor fiind prezentată în figura 2.12.

În timp ce intensitatea curentului capacitiv descrește exponențial în funcție de timp, $i_c \sim e^{-t}$, devenind neglijabil la sfârșitul fiecărei semiperioade, intensitatea curentului faradaic variază mult mai lent, $i_f \sim t^{-1/2}$, astfel încât este posibil să se separe curentul capacitiv, dacă măsurarea se efectuează doar pe ultima parte a fiecărei semiperioade, atunci când intensitatea curentului capacitiv este neglijabilă. Astfel, instrumentele comerciale realizate în acest scop, utilizează o singură frecvență, cea de 225 Hz, valoare mai avantajoasă pentru a elimina interferențele date de armonicele tensiunii de alimentare de la rețea (50 Hz) și pentru o separare convenabilă a curentului capacitiv. Cu această valoare a frecvenței, durata unei semiperioade este de 2,2 ms, intensitatea curentului este măsurată după 2 ms, timp suficient pentru ca intensitatea curentului capacitiv să devină

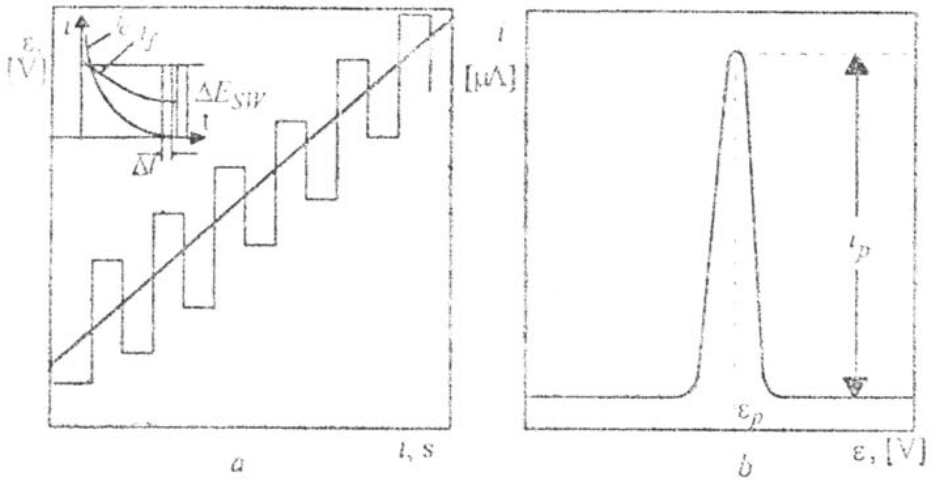


Fig. 2.12. Principiul polarografiei cu undă pătrată: *a* — forma undei de potențial alternativ de excitare; *b* — semnalul de răspuns al sistemului electrochimic în polarografia cu undă pătrată (polarograma).

neglijabilă. Curentul capacitiv rezultat din creșterea suprafeței picăturii de mercur se elimină măsurând intensitatea curentului numai la sfârșitul timpului de picurare, când creșterea suprafeței electrodului în unitatea de timp este foarte mică.

Pentru ca stratul dublu electric al electrodului să se poată încărca și descărca rapid, deci, curentul capacitiv să poată descrește rapid în funcție de timp este esențial ca, conductivitatea soluției să fie suficient de ridicată, deoarece curentul de încărcare al unui condensator variază în timp conform relației:

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(\frac{t}{RC}\right), \qquad (2-58)$$

unde ΔE este tensiunea aplicată armăturilor condensatorului; C — capacitatea condensatorului; R — rezistența circuitului. În cazul polarografiei cu undă pătrată C este capacitatea stratului dublu electric; R — rezistența celulei polarografice; ΔE — amplitudinea tensiunii pătrate aplicate. Dacă se calculează timpul după care intensitatea curentului capacitiv devine 1/100 din valoarea sa maximă se obține: $\lg 10^{-3} = -t/RC$, deci $t = 5RC$, cu o frecvență de 225 Hz și admițând pentru capacitatea stratului dublu o valoare de 4 μF, face ca R să fie mai mic de 100 Ω. Aceasta implică utilizarea unui electrolit indiferent la o concentrație de aproximativ 1 mol · L^{-1}.

Sensibilitatea polarografiei cu undă pătrată nu este limitată de creșterea zgomotului de fond al circuitelor electronice, cât de instabilitatea răspunsului capilarei electrodului de lucru atunci când un film de soluție pătrunde la extremitatea capilarei între mercur și sticlă. Este foarte dificil de tratat acest efect în mod cantitativ, din punct de vedere teoretic și practic, deoarece curentul de răspuns al capilarei depinde de tipul, de dimensiunile, de un eventual pretratament, de vârsta capilarei, de potențialul electrodului și de compoziția soluției. După Barker [97, 98], zgomotul introdus de acest fenomen este de aproximativ patru ori mai important decât cel dat de circuitele electronice. Este posibil, să se înlăture, în parte,

importanța acestui zgomot, utilizând capilare de un tip special, cu un fel de bulă la extremitatea inferioară sau prin tratarea capilarei cu un compus siliconic, dar asemenea capilare nu pot fi folosite în soluții acide, la potențiale mai negative la −0,9 V (vs. ESC).

Fenomenele care au loc pe un electrod, sub acțiunea tensiunii pătrate au fost studiate în detaliu de către Kambara [99], Koutecky [100], Matsuda [101] și, în special, de către Barker și colaboratorii [102, 103].

Conform celor afirmate de Barker [97, 98], pentru amplitudini mici $\Delta E \ll RT / zF$, mărimea intensității curentului maxim de pic pentru un proces reversibil de electrod este descrisă aproximativ de relația:

$$i_p = \frac{kz^2F^2\Delta ED^{1/2}C}{RT}, \qquad (2-59)$$

unde: k este o constantă pentru unda pătrată de amplitudine ΔE și frecvență fixată. Asemănarea răspunsului cu cel obținut în polarografia în curent alternativ sinusoidal este evidentă, iar parametrii caracteristici curbei polarografice sunt amplitudinea piculuí i_p și potențialul de pic, care:

— pentru procese reversibile de electrod:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{1/2}\,;\; i_p = kC_{Ox}\,;$$

— pentru procese ireversibile de electrod:

$$\varepsilon_p \neq \varepsilon_{1/2}\,;\; i_p = k'C_{Ox}\,;\; k' = f(k^\circ,\ \alpha)\,;\; k' < k.$$

Polarografia cu undă pătrată prezintă foarte mari posibilități atât în domeniul analizei cantitative, cât și al studiilor fizico-chimice. Dintre avantajele polarografiei cu undă pătrată pot fi amintite [13, 17]:

— limita de detecție coborâtă ($4 \cdot 10^{-8}$ mol · L^{-1} pentru procese reversibile de electrod și 10^{-6} mol · L^{-1} pentru procese ireversibile);

— produce polarograme de tip derivativ (sub formă de maxim);

— rezoluția și puterea de separare este mai bună decât în cazul polarografiei în curent alternativ.

Ca un dezavantaj poate fi amintit faptul că parametrii cinetici ai procesului de electrod influențează semnalul analitic, fapt care duce la scăderea sensibilității metodei. Cu toate acestea, aplicațiile cinetice ale acestei tehnici sunt rare.

Tehnica este rapidă, prezintă o îmbunătățire a raportului semnal/zgomot, picurile sunt mai clare, iar raportul de concentrații ce mai poate fi determinat cu ajutorul ei este de 1:20 000.

2.2.5. **Polarografia cu impulsuri**

Polarografia cu impulsuri sau polarografia impulsională (Pulse Polarography) a fost imaginată de către Barker și Gardner [103, 104], în scopul creșterii sensibilității polarografiei cu undă pătrată. Cauza principală care limitează sensibilitatea polarografiei cu undă pătrată o constituie nereproductibilitatea curentului de răspuns al capilarei. Acest curent parazit variază de la o picătură la alta, provocând un zgomot de aproximativ patru ori mai mare decât cel datorat circuitelor electronice ale instrumentului.

ideea de bază care a condus la înlăturarea acestui incovenient a pornit de la faptul că acest curent de răspuns al capilarei descreşte mult mai rapid decât curentul faradaic de electroliză, dar mai lent decât curentul capacitiv existând deci posibilitatea înlăturării lui utilizând frecvenţe joase.

Experienţa a arătat că pentru a obţine un câştig apreciabil de performanţe era necesar să se utilizeze o frecvenţă de 10 Hz în loc de 225Hz. Această frecvenţă este însă prea coborâtă, introducând dificultăţi date de numărul mic de impulsuri aplicate în intervalul de la sfârşitul timpului de viaţă al picăturii.

În faţa acestei situaţii, Barker şi Gardner au înlocuit tensiunea cu undă pătrată de amplitudine constantă, printr-o serie de impulsuri de mai lungă durată (1/25 s = 40 ms). În comparaţie cu 2,2 ms în polarografia cu undă pătrată, fiecare din aceste impulsuri sunt suprapuse unei tensiuni continue aplicate în permanenţă electrozilor, tensiune care variază liniar în timp la balcierea într-un domeniu de potenţial dorit.

În polarografia cu impulsuri există două variante de bază. În prima variantă, fiecare picătură de mercur formată primeşte un impuls de 40 ms, aplicat după 2 s de la desprinderea picăturii precedente; impulsurile de tensiune fiind liniar crescătoare în timp. În acest caz curentul înregistrat pentru o reacţie electrochimică este sub forma unei polarograme normale, cu deosebirea că intensitatea curentului de difuzie este mai mare pe unitatea de concentraţie decât în polarografia clasică, această variantă reprezentând polarografia impulsională (fig. 2.13).

În cea de a doua variantă se suprapun impulsuri de amplitudine constantă (50 mV), iar polarograma înregistrată este sub formă de maxim (pic), ca în cazul polarografiei în curent alternativ sau al polarografiei cu undă pătrată (fig. 2.14). Şi în acest caz, curentul care traversează celula electrochimică prezintă o componentă continuă şi una alternativă care înglobează componenta capacitivă ce provine din încărcarea şi descărcarea stratului dublu electric pe durata aplicării impulsului, şi componenta alternativă a curentului faradaic de electroliză dat de impulsul aplicat.

Curentul măsurat trebuie să fie independent atât de componenta continuă a curentului faradaic, cât şi de componenta capacitivă. Primul este

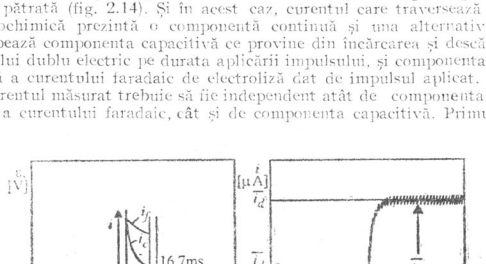


Fig. 2.13. Principiul polarografiei cu impulsuri normale: *a* — forma impulsurilor de potenţial utilizate în polarografia cu impulsuri ca semnal de excitare; *b* — semnalul de răspuns obţinut în polarografia impulsională normală (polarograma impulsională normală).

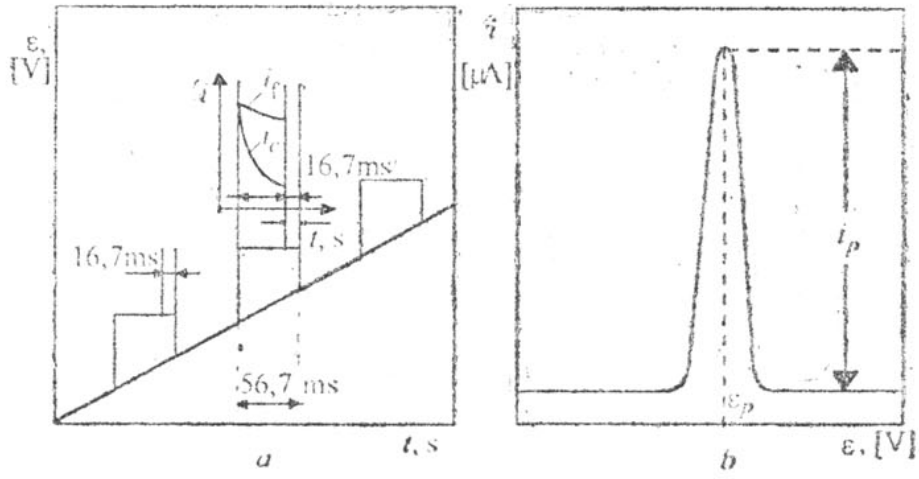


Fig. 2.14. Principiul polarografiei impulsionale diferențiale: *a* — forma impulsurilor de potențial utilizate în polarografia impulsională diferențială ca semnal de excitare; *b* — semnalul de răspuns al sistemului electrochimic obținut în polarografia impulsională diferențială (polarograma impulsională diferențială).

eliminat cu ajutorul unui filtru ca și în cazul altor tehnici discutate, iar curentul rămas este amplificat. Amplitudinea sa medie este măsurată pe durata celor 16,7 ms care preced sfârșitul impulsului, deci atunci când curentul capacitiv devine neglijabil.

În polarografia impulsională normală, curbele $i = f(\varepsilon)$ sunt relativ simple și asemănătoare celor din polarografia clasică (fig. 2.13, *b*), dar curenții per unitatea de concentrație sunt mult mai intenși.

Pentru un proces de electrod de tipul:

$$Ox + ze^- \Leftrightarrow Red \qquad (2-60)$$

curba $i = f(\varepsilon)$ este descrisă de ecuația aproximativă (ecuația Cottrell) [14, 17, 18]:

$$i = zFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \left(\frac{1}{1-\rho}\right), \qquad (2-61)$$

unde:

$$\rho = \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon^r_{1/2})\right], \qquad (2-62)$$

iar t_m este intervalul de timp între aplicarea impulsului și măsurarea intensității curentului. Atunci când amplitudinea impulsului devine mai negativă decât $\varepsilon^r_{1/2}$, ρ tinde către zero; în aceste condiții curentul limită, i_l, dat de ecuația Cottrell, va fi:

$$i_l = zFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}}. \qquad (2-63)$$

Ecuația curbei $i = f(\varepsilon)$ pentru un proces reversibil de electrod poate fi scrisă, prin urmare, analog ecuației Heyrowsky-Ilkovic din polarografia clasică astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon^r_{1/2} + 2{,}303 \frac{RT}{zF} \lg\left(\frac{i_d - i}{i}\right). \qquad (2-64)$$

În polarografia impulsională diferențială, intensitatea curentului maxim de pic este descrisă de expresia :

$$i_p = zFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right), \qquad (2-65)$$

cu :

$$\sigma = \exp \left[\frac{zF}{RT} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2} \right) \right] = \exp \left[\frac{zF}{RT} \frac{\Delta E}{2} \right], \qquad (2-66)$$

ΔE fiind amplitudinea impulsului. În practică, sunt utilizate valori ale lui ΔE cuprinse între 1 și 100 mV, ca un compromis între necesitatea obținerii unor valori mari și adecvate lui i_p și o rezoluție adecvată, iar :

$$\varepsilon_p = \varepsilon^r_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}. \qquad (2-67)$$

Astfel, pentru un proces de reducere, potențialul de pic, ε_p, este modificat în direcție pozitivă când amplitudinea impulsului crește (ΔE este negativ pentru reducere).

Ecuațiile (2—63) și (2—65) sunt ecuații care arată că i_l, respectiv i_p sunt funcții liniare de concentrație, lucru valabil doar în cazul proceselor reversibile, iar raportul lor :

$$\frac{i_{\text{impuls}}}{i_{cc}} = \left(\frac{3t_p}{7t_d} \right)^{1/2} \approx 5 - 10, \qquad (2-68)$$

unde : t_p este timpul scurs după aplicarea impulsului ; t_d — timpul de picurare în polarografia în curent continuu. Astfel, acest raport arată că polarografia cu impulsuri normale poate fi numai de 5—10 ori mai sensibilă decât polarografia în curent continuu ; în practică însă raportul este de două ordine de mărime. Creșterea în plus este dată de abilitatea tehnicii de a determina componenta capacitivă.

Din punctul de vedere al sensibilității pentru speciile chimice care sunt reduse reversibil pe suprafața electrodului picător de mercur, limita de detecție este de aproximativ 10^{-8} mol $\cdot$ L^{-1} (1 ppb), deci tehnica este de aproximativ patru ori mai sensibilă decât polarografia cu undă pătrată și de 1000 ori față de polarografia clasică. Pentru procesele ireversibile de electrod, limita de detecție este în jur de $5 \cdot 10^{-8}$ mol $\cdot$ L^{-1}.

Luând în considerare ecuația (2—65) se poate observa că polarografia cu impulsuri este, inerent mai sensibilă decât procedura cu impulsuri normale. În practică se observă o oarecare creștere a sensibilității dată de buna rezoluție a ecuației curbelor $i = f(\varepsilon)$ la concentrații foarte coborâte.

Figura 2.15 arată că răspunsul în polarografia cu impulsuri normale

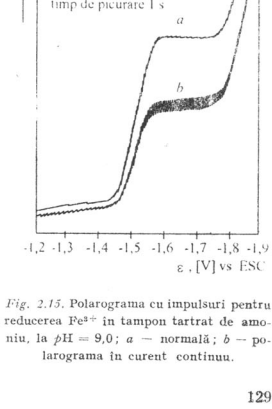


Fig. 2.15. Polarograma cu impulsuri pentru reducerea Fe^{3+} în tampon tartrat de amoniu, la $pH = 9,0$; *a* — normală; *b* — polarograma în curent continuu.

este mult mai mare decât în polarografia cu impulsuri diferențiale și polarografia în curent continuu, la concentrații relativ ridicate. Din contră, la nivele coborâte, raportul semnal / zgomot devine favorabil polarografiei cu impulsuri diferențiale, care dă polarograme bine definite, lucru care nu se obține prin polarografia în curent continuu.

În privința puterii de separare, deci a rezoluției și selectivității, se poate arăta că atunci când se utilizează impulsuri cu amplitudinea de 35 mV, este suficient ca potențialele de semiundă să difere cu 50 mV pentru a putea separa două picuri de înălțimi egale [13, 17].

În privința interferenților în cazul sistemelor rapide (de exemplu: Pb^{2+}, Cd^{2+}, Tl^{+}, Bi^{3+}) se poate tolera o specie electroactivă redusă înaintea celei de determinat de 10^4 ori mai concentrată.

2.2.6. **Voltametria cu baleiaj liniar**

Voltametria cu baleiaj liniar (Linear Sweep Voltammetry) este tehnica electrochimică la potențial controlat cu electrozi de lucru staționari în soluție liniștită, care a fost adoptată ca tehnică electroanalitică mult mai târziu decât polarografia clasică, primele considerente despre această tehnică fiind publicate de către Randles și Sevcik în anul 1948 [14, 105, 106].

Principalele caracteristici ale acestei tehnici sunt: electrodul de lucru este caracterizat de o suprafață constantă în timp, soluția este statică (este absentă convecția) și se studiază curbele $i = f(\varepsilon)$. Prin urmare, în cazul voltametriei cu baleiaj liniar, ca și în cazul polarografiei clasice este înregistrată variația intensității curentului de electroliză în funcție de potențialul uniform variabil: $\varepsilon = \varepsilon_i + vt$, unde: v este viteza de baleiaj a potențialului; ε_i — valoarea inițială a potențialului aplicat electrodului de lucru (electrod staționar, solid sau cu picătură staționară de mercur) (fig. 2.16).

Instrumentația utilizată în voltametria cu baleiaj liniar poate fi foarte asemănătoare celei utilizate în polarografia clasică, diferența constând în înlocuirea electrodului picător de mercur cu un microelectrod cu suprafață

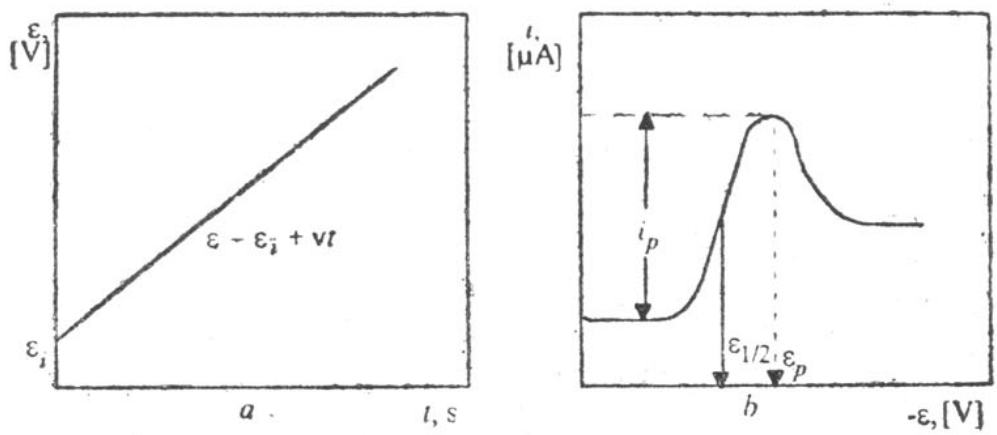


Fig. 2.16. Principiul voltametriei cu baleiaj liniar: *a* — forma undei uniform variabile aplicată electrodului staționar de lucru ca semnal de excitare; *b* — semnalul de răspuns obținut în voltametria cu baleiaj liniar (voltamograma).

constantă în timp. Electrodul picător de mercur poate fi folosit în această tehnică ca electrod de lucru numai în cazul particular în care viteza de modificare a potențialului aplicat electrodului este atât de mare încât suprafața electrodului nu crește în timpul în care are loc înregistrarea curbei voltametrice [107—110]. În mod obișnuit sunt utilizați electrozi de mercur sub forma picăturii suspendate sau sprijinite de mercur, cu condiția ca suprafața acestuia să fie mică, comparabilă cu cea a electrozilor de referință.

În afara mercurului pot fi utilizate și alte materiale pentru confecționarea electrozilor indicatori. Uzual, acestea sunt alese din punctul de vedere al analizei sistemelor redox care reacționează la suprafața electrodului în domeniul potențialelor pozitive (anodice). Sunt potriviți în acest sens electrozii din platină de diferite forme (plăcuțe, filiformi). În ultimii ani, asemenea electrozi au fost utilizați la studiul mecanismelor de oxidare a unui număr mare de compuși organici. Ca materiale electrodice mai pot fi utilizate și alte materiale ca aurul, metalele platinice, cărbunele sticlos sau pasta de cărbune (impregnată cu ulei de parafină) [14, 111—115].

Potențialul aplicat electrodului indicator, potențial care se modifică liniar în timp, este obținut adesea cu ajutorul unui polarograf. În mod obișnuit viteza de baleiaj este cuprinsă între 0,1—0,8 V/min. Astfel, având în vedere că polarografele moderne sunt mult mai versatile din punctul de vedere al vitezelor de baleiaj (0,05—6 V/min) sunt foarte utilizate în voltametria cu baleiaj liniar.

În cazul în care o substanță reductibilă este prezentă în soluție în afara electrolitului indiferent, ca urmare a modificării potențialului electrodului de lucru spre valori mai negative, rezultă o modificare a intensității curentului de reducere, sub forma unui pic, așa cum este prezentat în figura 2.16, *b*. Produsul de reacție format la suprafața electrodului de lucru, poate fi reoxidat când direcția de baleiere este inversată.

Dacă se ia în considerare mecanismul de obținere a curbei $i = f(\varepsilon)$ în voltametria cu baleiaj liniar, se poate arăta că în zona catodică procesul de reducere începe la un potențial standard al speciei reductibile, prezente în soluție, cu condiția ca procesul de electrod să fie rapid. Partea inițială a curbei de reducere $i = f(\varepsilon)$ este asemănătoare cu polarograma în curent continuu a soluției. Diferența între polarograma în curent continuu și voltamograma în voltametria cu baleiaj liniar devine operantă când potențialul negativ crește către valori catodice, în sensul că apare un maxim (pic) la un potențial, ε_p, mai mic decât potențialele la care se manifestă curentul limită de difuzie pe polarogramă. La acest moment concentrația speciei electroactive la suprafața electrodului este încă zero. Polarizarea negativă suplimentară a electrodului conduce la o descreștere a intensității curentului dată de descreșterea concentrației speciei electroactive la suprafața electrodului.

Teoria proceselor rapide de electrod a fost elaborată de către Randles și Sevcik [105, 106] și ecuația Randles-Sevcik descrie intensitatea curentului de pic pentru procesele reversibile de electrod:

$$i_p = 2{,}72 \cdot 10^5 z^{1/2} D_{Ox}^{1/2} A v^{1/2} C^0_{Ox}. \qquad (2-69)$$

Din ecuația (2—69) rezultă că intensitatea curentului de pic depinde de următorii factori: concentrația speciei electroactive din interiorul soluției (C^0_{Ox}); de coeficientul de difuzie al speciei electroactive, $D_{Ox,\,Red}$; de aria

suprafeței electrodului, A ; de numărul de electroni schimbați în procesul elementar de electrod, z și de viteza de polarizare a electrodului, v.

Dependența liniară a intensității curentului, i_p, de concentrația speciei electroactive din soluție dă posibilitatea acestei tehnici să fie utilizată în analiza cantitativă. Inițial această tehnică a fost utilizată numai în electroanaliză, ulterior însă a fost folosită cu succes și în studiul mecanismelor proceselor de electrod, în special în cercetarea mecanismelor de oxidare și de reducere ale unui număr mare de compuși organici [116—118], dar și în tratarea teoriei curenților cinetici și de adsorbție [119—121].

Un factor deosebit care limitează utilizarea acestei tehnici este curentul capacitiv observat la viteze înalte de polarizare. În cazul în care curenții capacitivi sunt mari, această tehnică este utilizată pentru cercetarea stratului dublu electric.

2.2.7. **Voltametria ciclică**

Voltametria ciclică (Cyclic Voltammetry) este în prezent cea mai potrivită tehnică electroanalitică pentru studiul proceselor electrochimice al speciilor electroactive, deci care furnizează informații calitative asupra unei reacții electrochimice. Multilateralitatea acestei tehnici, combinată cu ușurința efectuării măsurărilor a condus la utilizarea extensivă a voltametriei ciclice în domeniul electrochimiei, chimiei anorganice, chimiei organice și biochimiei.

Voltametria ciclică constituie adesea primul experiment ce trebuie executat într-un studiu electrochimic, asupra unui anumit compus chimic, a unui material biologic sau asupra suprafeței unui electrod. Eficiența voltametriei ciclice rezultă din posibilitățile sale de observare rapidă a comportării redox într-un domeniu larg de potențiale. Rezultatele unor asemenea cercetări în chimia redox a biomoleculelor și medicamentelor fac posibilă înțelegerea efectelor profunde asupra proceselor redox „in vivo" sau asupra activității farmaceutice [14, 18, 19, 22—25].

Voltametria ciclică constă în ciclarea potențialului unui electrod de lucru, care este imersat într-o soluție neagitată, într-un anumit domeniu de potențial și măsurarea intensității curentului de electroliză rezultat [122].

Semnalul de excitare pentru voltametria ciclică este un potențial continuu, uniform variabil, de forma unui triunghi isoscel, de tipul celui prezentat în figura 2.17. Acest semnal de excitare este constituit din baleirea potențialului electrodului de lucru (varierea cu viteză constantă) între două valori, denumite uneori potențiale de schimb. Figura 2.17, *b* ilustrează semnalul de răspuns (voltamograma ciclică) corespunzător unui cuplu redox reversibil, obținut pe durata unui singur ciclu. Se presupune că numai forma Red este prezentă inițial în soluție. Astfel, se consideră că s-a ales un baleiaj al potențialului în sens pozitiv în primul semiciclu, pe durata căruia se observă apariția unui pic al curentului anodic. Deoarece soluția este liniștită, produsul Ox generat pe durata baleierii anodice în reacția de oxidare de la suprafața electrodului, este disponibil la suprafața electrodului pentru reducere pe durata polarizării inverse, rezultând un pic de reducere catodică.

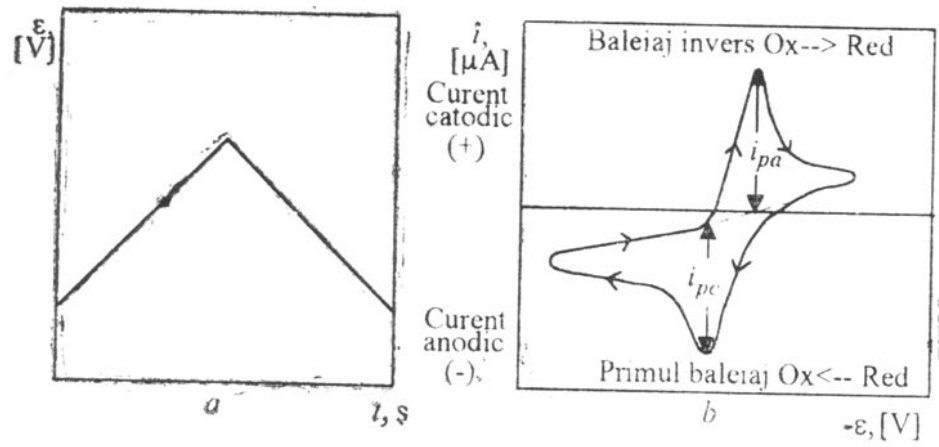


Fig. 2.17. Principiul voltametriei ciclice : *a* — semnalul de excitare ; *b* — semnalul de răspuns în voltametria ciclică (voltamograma ciclică).

Se folosesc și alte forme ale semnalului de excitare, care pot prezenta avantaje în anumite situații, de exemplu, o viteză de baleiere a potențialului inițial lentă, urmată apoi de o viteză de baleiere rapidă sau invers, inițial un baleiaj rapid urmat de unul de întoarcere lent.

Voltamograma ciclică este caracterizată prin câțiva parametri importanți : intensitatea curentului de pic anodic (i_{pa}) ; intensitatea curentului de pic catodic (i_{pc}) ; potențialul de semipic catodic ($\varepsilon_{1/2,pc}$) și respectiv anodic ($\varepsilon_{1/2,pa}$). O parte dintre acestea sunt ilustrate în figura 2.17, *b*.

Potențialul formal de reducere $\varepsilon^{0\prime}$, pentru un cuplu reversibil este centrat între ε_{pa} și ε_{pc} :

$$\varepsilon^{0\prime} = \frac{\varepsilon_{pa} + \varepsilon_{pc}}{2}. \qquad (2-70)$$

Numărul de electroni implicați în reacția de electrod, z, pentru un cuplu reversibil poate fi determinat din diferența dintre potențialele de pic, care la 25°C este :

$$\Delta\varepsilon_{pr} = \varepsilon_{pa} - \varepsilon_{pc} = 0{,}05916 / z. \qquad (2-71)$$

Intensitatea curentului de pic, i_p, pentru un sistem reversibil de electrod, este descrisă de ecuația Randles-Sevcik, pentru baleiajul direct al primului ciclu [14, 18, 103] :

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^{-5} z^{1/2} A D^{1/2} v^{1/2} C. \qquad (2-72)$$

unde C este concentrația speciei electroactive (mol · cm^{-3}) ; v este viteza de baleiaj (V · s^{-1}). Prin urmare, i_p crește cu $v^{1/2}$, această creștere fiind liniară atât pentru picul anodic cât și pentru cel catodic, a căror pantă poate fi utilizată pentru determinarea coeficienților de difuzie ai speciilor electroactive la un electrod căruia i se cunoaște aria suprafeței.

Pentru un cuplu redox reversibil valorile lui i_{pa} și i_{pc} trebuie să fie comparabile ca mărime pentru un cuplu redox reversibil, adică :

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \approx 1. \qquad (2-73)$$

Acest raport al intensităților curenților de pic poate fi însă influențat semnificativ de către reacțiile chimice competitive sau de fenomenele de adsorbție pe electrozi.

Față de cele discutate mai sus, situația este diferită când reacția redox este ireversibilă, când reacții chimice sunt cuplate cu procesele redox sau când se produce adsorbția reactanților sau/și produșilor reacției de electrod. În prezent, aceste procese sunt considerate „neideale"; în mod obișnuit ele sunt de mare interes chimic și pentru ele puterea de diagnoză a voltametriei ciclice este foarte utilizată.

Pentru procesele ireversibile (cu cinetica lentă a transferului de sarcină), picurile individuale sunt reduse ca mărime și separate în mare măsură. O mare cantitate de informații de diagnoză referitoare la aceste procese „neideale" pot fi obținute prin modificarea vitezei de baleiaj a potențialului. Acesta este, în special, cazul reacțiilor redox care sunt cuplate cu reacțiile chimice omogene. Producerea unor asemenea procese care preced sau succed reacții electrochimice, care afectează direct concentrația disponibilă a speciilor electroactive la suprafața electrodului, este comună celor mai multe procese redox care sunt cuplate cu reacții chimice omogene; producerea unor asemenea procese redox este comună și compușilor de importanță biologică. În asemenea situații, voltametria ciclică este potrivită spre a genera o specie electroactivă pe durata baleierii primului semiciclu de potențial, și proba este sigură în câteva secunde pentru baleiajul invers cât și pentru ciclurile următoare.

În principiu, voltametria ciclică poate fi ilustrată pentru folosirea a trei cazuri ipotetice generale:

1. oxidarea reversibilă (cu transfer rapid de sarcină) a reducătorului Red conducând la oxidantul Ox, fără ca transferul de sarcină să fie însoțit de reacții chimice;

2. oxidarea ireversibilă (cu transfer lent de sarcină) a reducătorului Red la Ox, fără ca transferul de sarcină să fie însoțit de reacții chimice;

3. oxidarea reversibilă a reducătorului, Red, la oxidantul Ox, însoțită de o etapă chimică în care Ox se transformă în Ox'.

Voltametria ciclică a devenit una dintre cele mai populare tehnici în toate domeniile chimiei, cu ajutorul ei studiindu-se stările redox ale speciilor chimice. Potențialul de electrod la care un medicament, ion metalic, un complex sau un alt compus este capabil să se reducă sau să se oxideze pe suprafața unui electrod, poate fi localizat rapid prin voltametrie ciclică. Asemenea informații pot fi utilizate în experimentele ulterioare implicând cromatografia de lichide cu detecție electrochimică (LCEC), voltametria de stripping anodic (ASV), voltametria de stripping catodic (CSV), electrosinteză, coroziune și coulometrie.

Voltametria ciclică constituie adesea *primul experiment* realizat înainte de caracterizarea electrochimică ulterioară cu ajutorul unor metode asemenea cronoamperometriei, cronocoulometriei și spectroelectrochimiei, astfel că versatilitatea voltametriei ciclice, combinată cu simplitatea sa, au condus la creșterea ei rapidă în popularitate.

Eficiența rezultatelor voltametriei ciclice rezultă din capacitatea sa și pentru observarea rapidă a comportării redox într-un domeniu larg de potențiale. Voltamograma ciclică rezultată este analogă unui spectru optic convențional în care este convertită informația ca o funcție a energiei scanate (baleiate).

Un aspect foarte important al voltametriei ciclice este abilitatea de a genera o nouă specie redox pe durata primului baleiaj sigură pentru al doilea și următoarele baleiaje. Voltametria ciclică este, de asemenea, o probă cinetică puternică pentru monitorizarea speciilor reactive. Deoarece viteza de baleiere a potențialului este variabilă, atât reacțiile rapide cât și cele lente pot fi urmărite.

Din punct de vedere al instrumentației, voltametria ciclică necesită un generator de rampe de potențial în vederea producerii semnalului de excitare, un potențiostat care să aplice acest semnal unei celule electrochimice, un convertor intensitate-potențial și un înregistrator $x—y$, osciloscop sau computer care redă pe ecran voltamograma. Primele trei item-uri sunt în mod normal incorporate într-un singur ansamblu electronic sau sunt utilizate ca instrumente modulare. Potențiostatul asigură că potențialul electrodului de lucru nu este influențat de reacția/reacțiile care se produc în celulă.

Rezultate tipice obținute în voltametria ciclică folosind un înregistrator $x—y$ sunt cele în care se folosesc viteze de baleiaj relativ slabe, în jur de 500 mV/s. Pot fi folosite și viteze de baleiaj sub 100 V/s, viteze mai mari sunt însă rar utilizate datorită căderii de tensiune iR pe celulă și a curentului capacitiv de încărcare. Utilizarea însă a electrozilor cu dimensiuni de ordinul micronilor, denumiți „microelectrozi", facilitează lucrul la viteze ridicate.

Potențiostatele moderne utilizează o configurație de lucru cu trei electrozi, acestea aplicând potențialul dorit între electrodul de lucru și electrodul de referință, electrodul de lucru fiind cel la suprafața căruia se produce reacția de interes.

Celula obișnuită pentru măsurările de voltametrie ciclică constă dintr-un container din sticlă prevăzut cu un capac ce posedă orificii pentru introducerea electrozilor și a gazului inert pentru dezaerare. Celula și soluția din aceasta sunt menținute fără oxigen prin trecerea gazului inert (azot, argon...) prin soluție.

În mod obișnuit, electrodul de referință tipic este un electrod de calomel saturat sau un electrod Ag/AgCl. Electrodul de referință este izolat de soluția din celulă printr-o punte de sare, spre a preveni contaminarea soluției prin scurgerea electrolitului din electrodul de referință.

Electrodul auxiliar este un fir din platină plasat direct în soluția testată.

Deoarece curentul limită (sau de pic), în anumite tipuri de voltametrii este dependent de temperatură, celula trebuie să fie termostatată atunci când se efectuează măsurări de înaltă precizie. În multe situații însă, acest lucru nu este necesar.

Pentru realizarea măsurărilor prin voltametrie ciclică au fost folosite mai multe tipuri de electrozi de lucru. Un avantaj al mercurului ca material electrodic îl constituie largul său domeniu de potențiale catodice accesibil. Electrodul de mercur cu picătură suspendată (HMDE) este electrodul de lucru cel mai obișnuit în voltametria ciclică. Aici picătura de mercur este suspendată la extremitatea inferioară a unei capilare.

De asemenea, un film subțire de mercur poate fi depozitat pe un substrat potrivit, precum grafitul, obținându-se astfel electrodul film de mercur (MFE). Pentru anumite situații electrozii film de mercur sunt mai convenabili decât electrodul picător de mercur tradițional.

Electrozii solizi, asemenea celor realizați din platină, aur, cărbune sticlos, grafit impregnat sau pastă de cărbune sunt, de asemenea, utilizați, mai ales pentru măsurarea proceselor anodice. Recent, o varietate de electrozi din categoria celor modificați chimic au fost studiați pentru a fi utilizați în voltametria ciclică.

În marile laboratoare din lume, în prezent, voltametria ciclică este un ajutor real în proiectarea biosenzorilor.

2.2.8. **Voltametria în curent alternativ sinusoidal**

Istoria voltametriei în curent alternativ (Alternating Current Voltammetry) este foarte legată de istoria polarografiei, în măsura în care există tendința de a gândi despre subiect numai în termeni legați de electrodul picător de mercur [124]. Cu toate acestea, metodele în curent alternativ sunt aplicabile atât electrozilor staționari solizi, staționari de mercur, cât și electrodului picător de mercur. De aceea, termenul de voltametrie în curent alternativ vine să acrediteze ideea că tehnicile în curent alternativ pot fi utilizate cu toate tipurile de materiale electrodice. Adesea, metodele în curent alternativ sunt privite ca fiind aplicabile numai reacțiilor electrochimice reversibile, o altă tendință cu rațiuni istorice. Nici acest aspect nu este corect, pentru că un răspuns măsurabil în curent alternativ este de așteptat chiar și pentru reacții cu transfer de sarcină total ireversibil. În prezent se poate afirma că tehnicile în curent alternativ au un scop chimic mai larg decât cel bazat numai pe analiza unor reacții reversibile. Mai mult, tehnicile în curent alternativ pot produce un semnal de răspuns în procese de adsorbție-desorbție în cazul unor agenți superficial activi, curbele intensitate-potențial numindu-se în această situație *curbe tensametrice* [2]. Astfel de curbe au utilitate analitică și servesc la extinderea tehnicilor în curent alternativ la molecule și ioni care nu sunt electroactivi. Această idee demonstrează că tehnicile în curent alternativ au o largă aplicabilitate electroanalitică.

În voltametria în curent alternativ sinusoidal (A. C. Voltametry), o tensiune alternativă sinusoidală este suprapusă peste rampa de potențial continuu uniform variabil, asemănător polarografiei în curent alternativ sinusoidal (v. fig. 2.7.), cu deosebirea că în locul electrodului picător de mercur, ca electrod de lucru se folosește fie un electrod staționar de mercur fie un electrod staționar solid. În mod obișnuit, tensiunea alternativă are frecvența de 50—100 Hz și o amplitudine de 10—20 mV. Curentul alternativ rezultat este redat în funcție de potențialul continuu aplicat electrodului de lucru. O voltamogramă obținută prin această tehnică are forma unui pic, potențialul corespunzător curentului maxim de pic, ε_p, este asemănător potențialului de semiundă polarografic, $\varepsilon_{1/2}$ (în această regiune de potențiale, sinusoida are un impact maxim cu concentrația de la suprafața electrodului, deci asupra intensității curentului). Înălțimea picului voltametric în curent alternativ sinusoidal este proporțională cu concentrația analitului, iar pentru o reacție reversibilă de electrod, cu rădăcina pătrată a frecvenței. Detecția componentei alternative permite să se separe contribuția curenților faradaic și capacitiv datorită diferenței de fază dintre aceștia. Curentul capacitiv sau de încărcare este înlăturat folosind un amplificator lock-in sensibil la fază. Ca rezultat, reacțiile reversibile de elec-

trod dau o limită de detecție în jur de $5 \cdot 10^{-7}$ mol $\cdot L^{-1}$. Scăderi substanțiale în sensibilitate sunt de așteptat pentru analiții cu cinetici lente ale transferului de sarcină, în prezența unora care sunt ireversibile (de exemplu, oxigenul dizolvat).

Literatura referitoare la tehnicile în curent alternativ este destul de vastă, atât din punct de vedere teoretic [2, 3, 6, 7, 12, 14, 16, 17,18], cât și din punct de vedere al aplicațiilor [2, 17, 18, 24, 66, 75, 76, 124—129], multe dintre acestea referindu-se la compuși superficial activi de importanță biologică sau farmaceutică.

Ca și în cazul polarografiei în curent alternativ sinusoidal, în cazul voltametriei în curent alternativ, semnalul de răspuns al sistemului poate fi obținut sub forma armonicii fundamentale, armonicilor secundară, măsurate fără sau cu detecția sensibilă a fazei, pot fi sub formă de curbe tensametrice [124].

2.2.9. **Voltametria cu impulsuri**

Voltametria cu impulsuri (Pulse Voltammetry) a fost dezvoltată din dorința de a suprima curentul de fond datorat încărcării stratului dublu electric (capacitiv) și de a coborî limita de detecție a măsurărilor voltametrice. Ca și în cazul polarografiei cu impulsuri, în voltametria cu impulsuri sunt disponibile două variante: *voltametria cu impulsuri normale și voltametria cu impulsuri diferențiale*, al căror principiu este identic cu cel al polarografiei cu impulsuri prezentat în figurile 2.13. și 2.14., cu deosebire că în locul electrodului picător de mercur ca electrod de lucru se folosește un electrod staționar de mercur sau solid [3, 130—133].

În voltametria cu impulsuri normale, răspunsul sistemului (voltamograma) are forma unei polarograme normale, cu limita de detecție în jur de $5 \cdot 10^{-7}$ mol $\cdot L^{-1}$. În varianta cu impulsuri diferențiale voltamograma este sub forma de pic, tehnica fiind mai sensibilă, prezentând o limită de detecție în jur de $1 \cdot 10^{-8}$ mol $\cdot L^{-1}$.

2.2.10. **Voltametria în trepte**

Voltametria în trepte sau în scară (Staircase Voltammetry) este considerată tot ca o tehnică cu impulsuri [24] și implică folosirea unei unde de excitare sub forma celei prezentate în figura 2.18, *a*; înălțimea treptelor este tipică de 10 mV, iar lărgimea de 17 s, electrodul de lucru fiind, evident, unul staționar de mercur sau solid. Intensitatea curentului de electroliză este măsurată la sfârșitul fiecărei trepte, unde curentul capacitiv este coborât apreciabil, iar curentul faradaic este aproape nemodificat.

Studiul de răspuns al sistemului este asemănător cu cel în voltametria cu baleiaj liniar, care a fost descrisă anterior. Avantajul voltametriei în trepte față de voltametria cu baleiaj liniar este acela că componenta capacitivă a semnalului de răspuns este mult redusă [30].

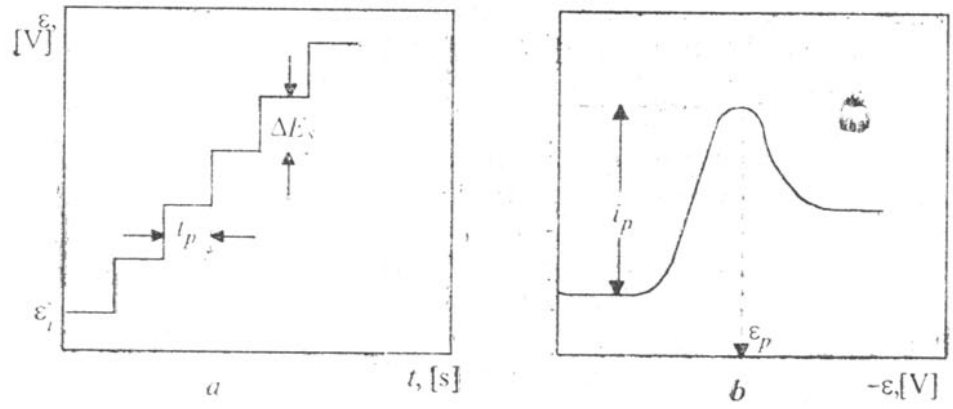


Fig. 2.18. Principiul voltametriei în trepte: *a* — forma undei de potențial ca semnal de excitare al sistemului electrochimic; *b* — semnalul de răspuns al sistemului în voltametria în trepte.

2.2.11. **Voltametria cu undă pătrată**

Voltametria cu undă pătrată (Square Wave Voltammetry) este o tehnică diferențială de mare amplitudine, în care o undă de potențial de formă pătrată (1 + 2), este compusă din unda pătrată simetrică (2) și o undă în trepte (1) (fig. 2.19, *a*) în care pulsul anterior al undei pătrate (direcția impulsului aceeași ca și direcția de baleiaj) coincide cu etapa de treaptă.

Parametrii de timp și ai potențialului aplicat pentru voltametria cu undă pătrată sunt prezentați în figura 2.19, *a*, în care τ este timpul corespunzător unui ciclu cu undă pătrată sau o etapă de treaptă (scară) în secunde. Frecvența undei pătrate $\nu = 1/\tau$ Hz. ΔE_{SW} este înălțimea impulsului undei pătrate în mV, iar $2\Delta E_{SW}$ este egal cu amplitudinea pic la pic. ΔE_{step} este mărimea etapei de treaptă, în mV. Viteza de baleiaj

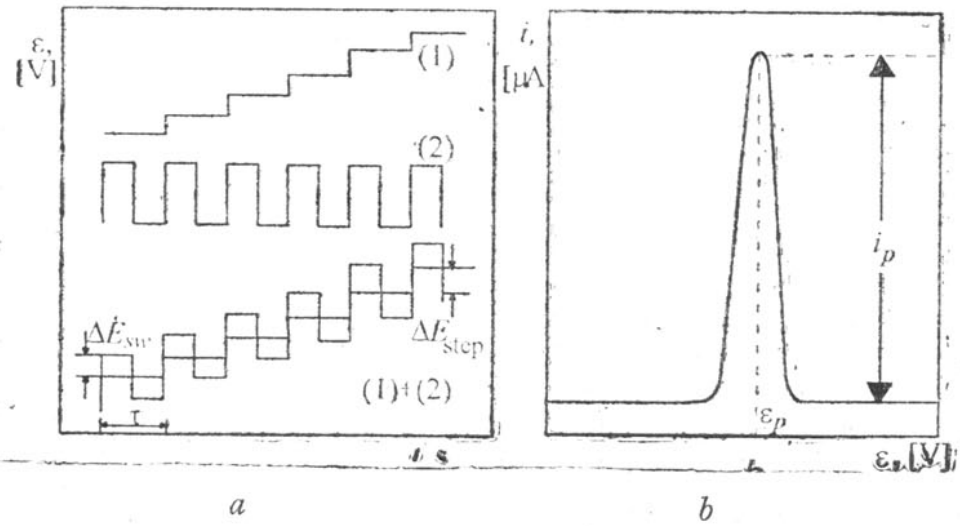


Fig. 2.19. Principiul voltametriei cu undă pătrată: *a* — forma undei pătrate ca semnal de excitare; *b* — semnalul de răspuns (voltamograma).

pentru un experiment prin voltametrie cu undă pătrată poate fi calculată din ecuația:

$$\text{viteza de baleiaj (mV/sec)} = \frac{\Delta E_{\text{step}}(\text{mV})}{\tau\ (\text{sec})}. \qquad (2-74)$$

De exemplu, dacă $\Delta E_{\text{step}} = 2$ mV și $\tau = 0{,}01$ s (corespunzător unei frecvențe de 100 Hz), viteza de baleiaj va fi de 200 mV/s. Această viteză de baleiaj este considerabil mai mare decât viteza de 1 la 10 mV/s pentru alte tehnici cu impulsuri.

Intensitatea curentului este extrasă de două ori pe parcursul fiecărui ciclu de undă pătrată, odată la sfârșitul impulsului direct și apoi la sfârșitul impulsului invers. Diferența intensității obținută între cele două măsurări este reprezentată în funcție de potențialul sub formă de scară. Voltametria cu undă pătrată furnizează picuri pentru procese faradaice, în care intensitatea de pic este proporțională cu concentrația speciei electroactive din soluție.

Datorită vitezelor de baleiaj ridicate posibile în voltametria cu undă pătrată, întreaga voltamogramă poate fi înregistrată pe timpul de viață al unei singure picături de mercur a electrodului de mercur. Experimentele timpurii cu undă pătrată au fost limitate de electrodul picător de mercur, deoarece suprafața acestuia este variabilă în timp pe durata timpului de viață al picăturii, aceasta cauzează pante în linia de bază și adaugă un grad de complexitate experimentului. Realizarea electrodului cu picătură staționară de mercur (SMDE), elimină aceste inconveniente prin furnizarea unei picături cu arie constantă pe durata experimentului.

Frecvențele în voltametria cu undă pătrată sunt cuprinse tipic în domeniul aproximativ 1 Hz la 100 Hz. Acest domeniu de frecvențe permite ca experimentele cu undă pătrată să fie de 100 ori mai rapide decât tehnicile cu impulsuri. Viteza tehnicii poate duce la creșterea numărului de probe testate față de tehnicile voltametrice anterioare.

Mărimea curentului de pic este funcție de timpul dintre aplicarea impulsurilor și măsurarea curentului. Acest timp este fix în voltametria cu impulsuri diferențiale. Planificarea timpului pentru un experiment cu undă pătrată este dependent de frecvență și este egal cu $\tau/2$. Când crește frecvența, τ scade și intensitatea curentului faradaic va crește. Pentru o probă dată, un experiment cu undă pătrată de frecvență joasă nu va da picuri semnificativ mai mari comparativ cu polarografia cu impulsuri diferențiale.

Dacă teoria undei pătrate s-ar opri în acest punct, poate apărea că o frecvență infinită ar conduce la înălțimi de pic infinite. Dar aceasta nu este cazul. Este posibil să se baleieze cu viteze mai mari decât este permisă de cinetica procesului faradaic, dacând la curent controlat cinetic în locul unui proces controlat difuzional utilizat în teoria voltametrică.

Intensitatea curentului de pic poate să nu fie proporțională cu concentrația. Dacă viteza de baleiaj este semnificativ mai mare decât cinetica sistemului nu se va observa nici un pic. Dacă $\tau/2$ devine foarte mic, adică mai mic decât 1 ms, curentul capacitiv cauzat de aplicarea impulsului nu va scădea complet dacând la zgomot și curent de fond mari. O tratare mai riguroasă a teoriei voltametrice cu undă pătrată este prezentată în referințele bibliografice [134—138].

Capacitatea voltametriei cu undă pătrată de a baleia rapid un domeniu larg de potențiale a fost utilizată ca avantaj de către cercetători [139]. Voltametria cu undă pătrată a fost utilizată pentru studiul cineticilor de electrod și a constantelor de formare a unor complecși [140—142]. De asemenea, voltametria cu undă pătrată a fost utilizată ca detector cu scanare pentru HPLC [143] ce poate furniza informații despre specii cu potențialele de pic diferite, care se eluează simultan pe coloană.

Limita de detecție a acestei tehnici este de $1 \cdot 10^{-6}$ mol $\cdot$ L^{-1}.

2.2.12. **Voltametria de stripping electrochimic**

2.2.12.1. *Prezentare generală*

Cerința pentru determinarea de componenți în concentrații foarte mici (la nivel de sub ppb), din probe tot mai complexe a fost în continuă creștere în ultimii 20—25 ani. Cunoașterea efectelor adesea toxice ale unor astfel de elemente prezente în urme în alimente, apă potabilă etc. a dus la instituirea unei legislații specifice și la crearea de programe pentru urmărirea și asigurarea calității industriale. Deși pentru analiza de urme au fost utilizate un număr mare de tehnici analitice (spectrometria atomică în flacără, analiza prin activare cu neutroni și spectrometria de raze X etc.), factori cum ar fi: costul ridicat al instrumentației, prepararea extensivă a probelor și selectivitatea limitată reduc aplicabilitatea acestor tehnici când sunt aplicate la analiza de urme multicomponent în probe cu matrice complexă.

Tehnica voltametriei de stripping a fost utilizată în analiza de urme cu relativă ușurință și succes într-o varietate de aplicații analitice. Cu o preparare minimă a probelor, această tehnică electrochimică este capabilă să identifice și să cuantifice componenți în urme de la 10^{-5} la 10^{-9} mol $\cdot$ $\cdot$ L^{-1}, cu selectivitate și sensibilitate excelente. Analiza prin stripping electrochimic a atins în ultimii ani un grad de interes neobișnuit, întrucât este cea mai sensibilă tehnică electroanalitică disponibilă în mod curent [144—146].

O creștere a sensibilității, respectiv coborârea limitei de detecție a tehnicilor polarografice și voltametrice prezentate anterior, s-a putut obține cu ajutorul unei tehnici experimentale care, simultan, reduce valoarea zgomotului, i_c, și amplifică valoarea semnalului analitic de interes, i_f. O asemenea tehnică este cunoscută sub denumirea de *voltametrie de stripping electrochimic* sau *voltametrie cu redizolvare electrochimică*, care comportă, în principiu, parcurgerea a trei etape importante. Prima etapă constă în concentrarea analitului prin următoarele modalități:

— formarea de amalgame;
— formarea de compuși solizi;
— formarea de straturi adsorbite.

A doua etapă o constituie perioada de echilibrare a sistemului, iar în a treia etapă se dizolvă depozitul format și se măsoară intensitatea curentului de dizolvare.

Există mai multe variante ale voltametriei de stripping electrochimic. În general, tehnicile voltametrice de stripping sunt denumite fie *anodice*

fie *catodice*, în funcție de caracterul procesului de stripping (redizolvare), care poate să fie o reacție de oxidare sau una de reducere. De asemenea, trebuie precizat că voltametria de stripping se poate realiza în două moduri. Primul mod implică electroliza completă a analitului din soluția de analizat și înregistrarea intensității curentului de dizolvare într-un interval de timp necesar dizolvării complete a depozitului format. Acest mod de lucru asigură o foarte bună precizie și acuratețe a rezultatelor experimentale în condiții favorabile, dar prezintă dezavantajul de a fi destul de lent. În prezent, al doilea mod este extrem de frecvent utilizat, acesta preconizând ca preelectroliza să se realizeze în condiții reproductibile pentru un interval de timp, astfel încât cantitatea de substanță depozitată pe suprafața electrodului să fie o fracțiune reproductibilă din cantitatea totală de analit existentă inițial în soluție.

2.2.12.2. *Voltametria de stripping anodic*

Din punct de vedere cronologic, a apărut întâi voltametria de stripping anodic, folosind drept electrod de lucru, electrodul de mercur cu picătură suspendată sau sprijinită, în care are loc electrodepunerea și preconcentrarea unui analit care formează amalgam cu mercurul din electrod [25, 26].

În această variantă de stripping anodic, electrodepunerea și preconcentrarea unui analit care formează amalgam la un potențial mai catodic decât potențialul său de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, are drept scop principal obținerea unei concentrații C_R a analitului din amalgam, de 100—10 000 ori mai mare decât C° a analitului din soluția de analizat. În cea de a doua etapă, cea a dizolvării anodice (la potențiale mai pozitive) cu o viteză bine determinată și constantă, se înregistrează intensitatea curentului de dizolvare anodică (fig. 2.20.). Datele teoretice arată că valoarea maximă a intensității curentului măsurat (înregistrat), i_p, dacă se lucrează în condiții reproductibile de lucru, este proporțională cu concentrația C_R a analitu-

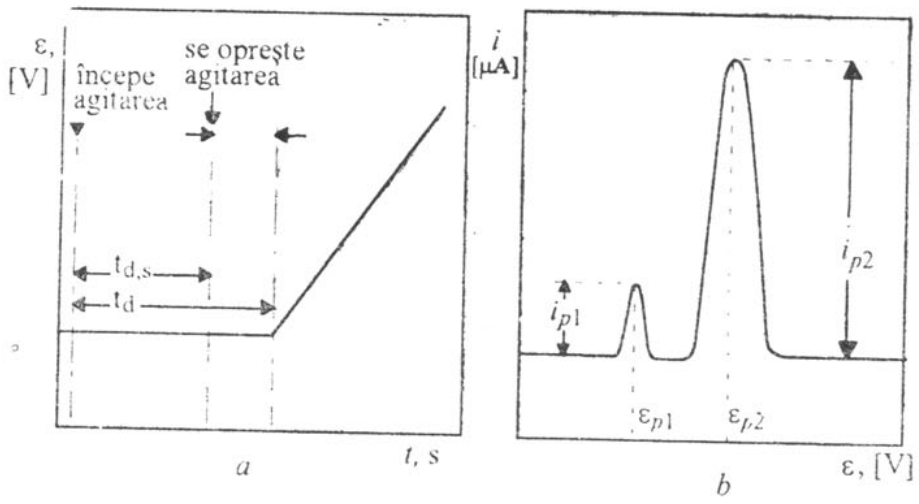


Fig. 2.20. Principiul voltametriei de stripping electrochimic: *a* — forma semnalului (undei de potențial) de excitare; *b* — semnalul de răspuns obținut în voltametria de stripping electrochimic.

lui din amalgam ($i_p \approx C_R$), unde R vine să sublinieze faptul că analitul se găsește în amalgam în forma redusă. Prin urmare, în voltametria de stripping anodic, semnalul de răspuns, i_p, este proporțional cu concentrația analitului în soluție $C°$, ca în cazul voltametriei cu electrozi staționari de mercur. Având toate celelalte condiții identice (natura și tipul electrodului de lucru, viteza de baleiaj aplicat acestuia, valoarea potențialului de pre-electroliză, timpul de pre-electroliză etc.) rezultă faptul că în prima etapă, cea de concentrare, se ajunge la un C_R de la 100 $C°$ la 10 000 $C°$, arată că voltametria de stripping cu electrozi staționari de mercur (electrod de mercur cu picătură suspendată, electrod de mercur cu picătură sprijinită, electrozi sub formă de film subțire de mercur) obține semnale de $10^2 - 10^4$ ori mai mari decât în voltametria cu electrod de mercur cu picături suspendată sau în cazul metodelor polarografice în curent alternativ sau cu impulsuri. Se coboară prin aceasta limita de detecție în domeniul de concentrații $10^{-10} - 10^{-11}$ mol · L^{-1}.

Voltametria de stripping anodic este potrivită pentru determinarea cationilor metalici ușor solubili în mercur (tab. 2.3).

Tabelul 2.3

Solubilitățile unor metale în mercur [146]

Elementul	Solubilitatea în Hg, % atomice	Elementul	Solubilitatea în Hg, % atomice
Ag	0,066	Mg	2,500
Al	0,015	Mn	0,007
Au	0,133	Na	4,800
Ba	0,480	Ni	0,0021
Bi	1,100	Pb	1,800
Cd	10,000	Pu	0,013
Co	0,0003	Pt	0,100
Cu	0,006	Sb	0,000047
Ga	3,600	Sn	1,260
In	70,000	Tl	43,000
K	2,000	Zn	5,830

Metalul format de ionii metalului pe durata electroreducerii se dizolvă în picătura sau în filmul de mercur, el este apoi dizolvat anodic și se înregistrează intensitatea curentului anodic de dizolvare. Cele trei etape pot fi rezumate astfel:

1. *Concentrarea.* Înaintea începerii procesului propriu-zis de concentrare este necesar să se procedeze la condiționarea suprafeței electrodului de lucru. Condiționarea este un termen care semnifică curățirea electrolitică a suprafeței electrodului, pentru un timp controlat, în vederea îndepărtării contaminaților sau a materialelor neîndepărtate de pe suprafața electrodului pe parcursul etapei de stripping. Condiționarea nu este necesară pentru un electrod de mercur cu picătură suspendată, deoarece pentru fiecare determinare se utilizează o picătură nouă de mercur. Pe de altă parte, condiționarea este o necesitate pentru electrozii de mercur sub formă de film subțire, deoarece aceeași suprafață a electrodului va fi folosită și în determinările ulterioare.

Când electrodul film subțire de mercur (TFME) este utilizat pentru a determina metale, potențialul de condiționare trebuie să fie mai pozitiv decât potențialul de semiundă al analitului pentru a asigura oxidarea metalului și trecerea sa înapoi în soluție. Dacă TMFE este preparat *„in situ"*, potențialul de condiționare trebuie fixat mai pozitiv decât potențialul de oxidare al mercurului, pentru a obține o suprafață curată a electrodului pentru etapa de depozitare. Soluția este agitată pe parcursul condiționării, iar timpul tipic de condiționare este de 60—120 secunde.

Electrodepunerea presupune aplicarea potențialului de electrodepunere electrodului de lucru pentru a provoca depunerea pe suprafața acestui electrod a analitului. Pe durata perioadei de depunere soluția este agitată pentru a maximaliza contactul analit-electrod. Alegerea potențialului de depunere depinde dacă analitul se oxidează sau se reduce. Pentru un metal reductibil, potențialul de depunere trebuie să fie mai negativ decât potențialul de semiundă al metalului (tab. 2.4).

Tabelul 2.4.

Caracteristicile voltametrice ale deseărcării-ionizării unor metale pe electrozi de grafit în diferiți electroliți ($C^\circ = 5 \cdot 10^{-7}$ mol . L^{-1} ; $v = 1$ V/min ; $\tau_{ech.} = 2$ min ; electrod de referință : ESC [147—150]

Ionul	Electrolitul suport	$\varepsilon_{1/2}$, [V]	ε_{dep}, [V]	ε_p, [V]
1	2	3	4	5
Cu^{2+}	KNO_3 1 *M*	+0,35	−0,60	−0,10
	KSCN 1 *M* (*p*H = 2)	−0,30	−0,70	−0,25
	Acid tartric 0,02 *M* + NH_4Cl + NaOH 0,02 *M* (*p*H = 9)	—	−0,80	−0,40
	NaSCN 1 *M* + KOH 1 *M*	—	−1,30	−0,40
	KOH 1 *M* + acid tartric 0,1 *M*	—	−1,60	−0,50
	KOH 1 *M* + etilendiamină 0,1 *M*	—	−1,20	−0,50
Ag^{+}	KNO_3 1 *M*	+0,05	−0,40	+0,10
	KSCN 1 *M*	+0,30	−0,60	−0,15
	H_2SO_4 0,02 *M*	+0,02	−0,60	+0,15
Au^{3+}	HCl 1 *M*	+0,050	−0,20	+0,50
	HNO_3 1 *M*	+0,75	−0,20	+0,80
	KSCN 1 *M* (*p*H = 8)	+0,40	−0,60	+0,40
Zn^{2+}	KOH 1 *M* + etilendiamină	—	−1,60	−1,30
	0,1 KSCN 1 *M* (*p*H = 5)	−1,02	−1,30	−1,05
	KSCN 1 *M* (*p*H = 6)	−1,10	−1,60	−1,10
Cd^{2+}	HCl 0,1 *M*	−0,72	−1,00	−0,75
	KCl 1 *M*(*p*H = 2)	−0.78	−1,00	−0,72
	KSCN 1 *M*	—	−1,20	−0,78
	KNO_3 1 *M* (*p*H = 3)	—	−1,10	−0,64
	NH_4Cl 1 *M* + NH_4OH 1 *M*	−0,81	−1,10	−0,82
Hg^{2+}	KNO_3 0,1 *M*	−0,10	−0,40	=0,10
	KSCN 1 *M*	−0,25	−0,60	−0,12
In^{3+}	KCl 0,1 *M*	−0,90	−1,40	−0,72
	KBr 1 *M*	−0,80	−1,20	−0,76
	KSCN 1 *M*	−0,90	−1,30	−0,70

Tabelul 2. 4. (continuare)

1	2	3	4	5
Tl^{+}	NH_4OH 0,2 *M* + NH_4Cl 0,1 *M* (*p*H) = 8)	—0,95	—1,40	—0,48
	NaSCN 0,1 *M*	—	—1,20	—0,47
	KCl 0,1 *M*	—	—1,20	—0,47
Sn^{2+}	HCl 2 *M*	—0,60	—1,10	—0,55
	CH_3COOH 1 *M* + CH_3COONa 1 *M*	—	—1,00	—0,68
	$C_2H_2O_4$ 1 *M*	—	—1,00	—0,48
Pb^{2+}	KNO_3 0,1 *M*	—0,40	—0,80	—0,43
	HCl 0,1 *M*	—0,48	—1,00	—0,55
	CH_3COOH 1 *M* + CH_3COONa 1 *M*	—	—1,00	—0,48
	NH_4Cl 1 *M* + acid citric 20%	—	—0,85	—0,55
Sb^{3+}	HCl 1 *M*	—0,25	—0,60	—0,22
Bi^{3+}	NH_4Cl 1 *M*	—0,20	—0,50	—0,15
	HCl 0,1 *M* (*p*H = 1)	—0,20	—0,40	—0,08
	KOH 1 *M* + etilendiamin 0,25 *M*	—	—0,60	—0,18
Te^{4+}	HCl 1 *M*	—	—0,60	+0,37
	KBr 1 *M* (*p*H = 2)	—	—0,60	+0,25
Fe^{3+}	KOH 1 *M* + acid tartric 0,01 *M*	—1,40	—1,70	—0,80
	Na-tartrat 0,05 *M* (*p*H = 5)	—	—1,60	—0,60
Co^{2+}	NH_4OH 0, *M*	—	—1,20	—0,40
	K_2SO_4 0,1 *M*	—	—1,40	—0,10
	KOH 1 *M* + acid tartric 0,1 *M*	—	—1,60	—0,60
	KSCN 0,1 *M*	—	—1,20	—0,50
Ni^{2+}	NH_4Cl 0,1 *M* + NH_4OH 0,1 *M*	—1,10	—1,20	—0,50
	KNO_3 1 *M* + HNO_3 0,001 *M*	—1,10	—1,20	—0,10
	KSCN 0,1 *M*	—	—1,20	—0,5
Pd^{2+}	H_2SO_4 1 *M*	—	—0,60	+0,40
	HCl 1 *M* + KCl 1 *M*	—	—0,60	+0,40
	$HClO_4$ 1 *M*	—	—0,40	+0,35

Alegerea potențialului poate furniza selectivitate măsurărilor prin voltametrie de stripping. De asemenea, timpul de depunere trebuie controlat atent, acesta fiind un parametru experimental important și unic pentru voltametria de stripping. Dacă se cere sensibilitate mai mare, analistul mărește, simplu, timpul de depunere. Aceasta crește gradul de preconcentrare, făcând disponibilă o cantitate mai mare de analit depus pe electrod pe parcursul etapei de stripping.

2. *Echilibrarea.* Pe parcursul echilibrării, potențialul de depunere este aplicat electrodului de lucru, dar agitarea soluției este oprită. Aceasta permite scăderea curenților de convecție de la agitare la o valoare neglijabilă și, de asemenea, dă timp pentru stabilizarea amalgamului.

3. *Strippingul (Redizolvarea).* După echilibrarea sistemului, o undă de potențial este aplicată de la analizorul polarografic ca semnal de excitare, care electrolizează înapoi materialul depozitat în etapa de concentrare. Analiții depozitați în electrod se vor redizolva la potențiale foarte apropiate de potențialul lor de semiundă. Intensitatea curentului măsurat la aceste potențiale, este proporțională cu concentrația analitului din proba inițială.

Pe parcursul etapei de redizolvare poate fi folosită o rampă de potențial continuu, o undă sinusoidală, o undă cu impulsuri diferențiale, o undă pătrată sau o undă în trepte. În general, denumirea tehnicii de stripping electrochimic — în afară de caracterul procesului de electrod și de tipul procesului prin care se face concentrarea, tehnica de monitorizare a etapei de redizolvare în care se obține semnalul de răspuns al sistemului — se formează în funcție de tipul semnalului de excitare al procesului de redizolvare (fig. 2.21.).

Ca și în polarografie, este evident faptul că o creștere semnificativă a sensibilității se obține atunci când se utilizează o undă cu impulsuri diferențiale sau de alt fel (tab. 2.5 și 2.6).

Tabelul 2.5.

Comparație între polarografia în curent continuu și diferite variante ale voltametriei de stripping anodic pentru determinarea plumbului [151]

Metoda	Concentrația în soluție (ppb)	Concentrația în amalgam (ppb)	Raportul de acumulare	Înălțimea semnalului μA/10 ppb	Deviația relativă standard %	Limita de detecție la deviația relativă standard de 20% (ppb)
SSP	2000,00	—	—	0,1	±2	50,00
ASV	50,00	5000	100	10,0	±3	2,50
DPP	1000,00	—	—	0,5	±3	20,00
DPASV	2,30	276	120	200,0	±2	0,01
DPASV	0,05	25	500	600,0	±8	0,01

Notă: SSP — Polarografie cu un singur baleiaj; ASV — Voltametrie de stripping anodic cu baleiaj liniar; DPP — Polarografie cu impulsuri diferențiale; DPASV — Voltametrie de stripping anodic cu impulsuri diferențiale. Aria picăturii electrodului de mercur cu picătură suspendată (HMDE): $3{,}58 \cdot 10^{-2}$ cm², aria electrodului picător de mercur (DME): $0{,}96 \cdot 10^{-2}$ cm², timpul de dizolvare catodică: 5 minute (pentru 0,05 ppb 10 min).

Tabelul 2.6.

Sensibilitatea relativă a diferitelor strategii de stripping electrochimic [152]

Tehnica de stripping	Limita de detecție (M)	Analitul	Electrodul de lucru	Referința
DPASV	$2\ 10^{-10}$	Plumb	HMDE	153
SWASV	$1\ 10^{-10}$	Plumb	HMDE	153
LSASV	$5\ 10^{-11}$	Plumb	TMFE	153
DPASV	$1\ 10^{-11}$	Plumb	TMFE	153
SWASV	$5\ 10^{-12}$	Plumb	TMFE	153
PSA	$1{,}5\ 10^{-10}$	Plumb	TMFE	154
Adsorbția chelatului	$1\ 10^{-10}$	Nichel	HMDE	155
Adsorbția analitului	$2{,}5\ 10^{-11}$	Riboflavină	HMDE	156
CSV	$2\ 10^{-10}$	Penicilină	HMDE	157

Notă: DPASV — Voltametrie de stripping anodic cu impulsuri diferențiale; SWASV-Voltametrie de stripping anodic cu undă pătrată; LSASV — Voltametrie de stripping anodic cu baleiaj liniar; PSA — Analiza prin stripping potențiometric; CSV — Voltametrie de stripping catodic; HMDE — electrod de mercur cu picătură suspendată; TMFE — electrod de mercur film subțire.

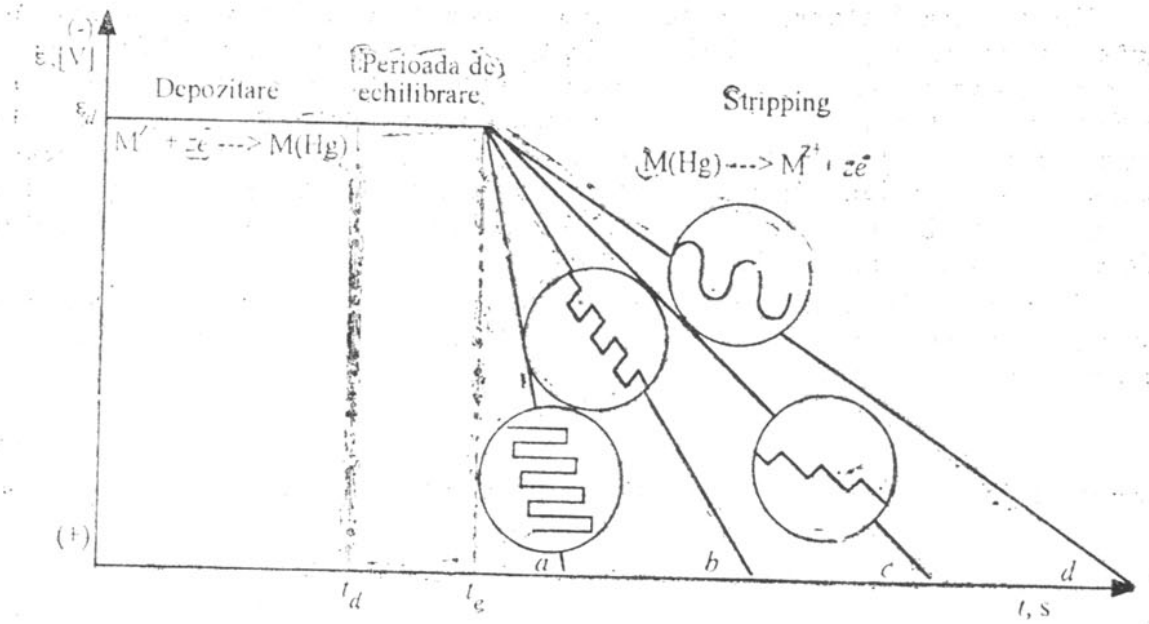


Fig. 2.21. Diferite unde de potențial pentru monitorizarea procesului de stripping: *a* — Square Wave ASV — Voltametrie de stripping anodic cu undă pătrată; *b* — Differential Pulse ASV — Voltametrie de stripping anodic cu impulsuri diferențiale; *c* — Staircase ASV — Voltametrie de stripping anodic în trepte; *d* — Alternating Current ASV — Voltametrie de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal.

În concluzie, pe durata redizolvării se baleiază în direcție anodică unda de potențial aplicată electrodului de lucru și picul obținut pentru curentul de redizolvare, conform reacției:

$$M(Hg) \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (2-75)$$

este proporțional cu concentrația metalului M, concentrat în amalgam.

Ionii metalului (în special cei ai metalelor slab solubile în mercur) pot fi reduși la metal și depozitați sub forma unui film metalic pe un electrod inert potrivit ales (electrozi din metale nobile, electrozi din grafit și alte specii de cărbune). Acest procedeu este mai frecvent folosit pentru determinarea metalelor nobile, a mercurului și a metalelor care nu formează amalgame cu mercurul.

Metalele care în mod curent pot fi determinate prin voltametrie de stripping anodic sunt: Sb, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Au, In, Hg, Tl, Zn, Mn.

2.2.12.3. *Voltametria de stripping catodic*

Voltametria de stripping catodic este folosită, în general, la determinarea a numeroși compuși anorganici și organici care formează săruri greu solubile cu materialul din care este confecționat electrodul. Aplicarea unui potențial pozitiv (anodic) de depunere electrodului de lucru, în prezența unor astfel de compuși, conduce la formarea unei pelicule (film) greu solu-

bile pe suprafața electrodului. Reacțiile implicate în etapa de depunere (concentrare) pot fi prezentate astfel:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (2-76)$$

$$M^{z+} + A^{z-} \rightarrow MA \qquad (2-77)$$

unde: M este metalul din care este confecționat electrodul; A^{z-} — specia de analizat, analitul; MA — sarea sau compusul greu solubil care formează o peliculă subțire pe suprafața electrodului. De exemplu, la preconcentrarea ionilor halogenură pe electrozi de mercur și respectiv argint, au loc următoarele reacții:

$$2Hg + 2X^- \rightarrow Hg_2X_2 + 2e^- \qquad (2-78)$$

$$Ag + X^- \rightarrow AgX + e^- \qquad (2-79)$$

Ca și procedurile de stripping anodic, soluția conținând analitul se agită pe durata etapei de preconcentrare, depunerile sunt despinse de pe electrod și determinate pe durata baleiajului potențialului aplicat electrodului către valori catodice, când are loc reacția:

$$MA + ze^- \rightarrow M + A^{z-} \qquad (2-80)$$

Forma curbei intensitate-potențial obținută în voltametria de stripping catodic pe durata etapei de redizolvare este imaginea în oglindă a celei obținute în voltametria de stripping anodic.

Conform tratării teoretice dată de Brainina [27] referitoare la desprinderea filmului de pe suprafața electrodului, sensibilitatea voltametriei de stripping catodic depinde de cantitatea de analit depusă într-un interval de timp dat. Această cantitate este funcție de cinetica reacției de electrod și de sensibilitatea compusului format, de coeficientul de difuzie în peliculă, de densitatea peliculei și de viteza de disociere a compusului insolubil pe durata etapei de stripping. O cantitate mare de compus cu mercurul pe suprafața electrodului, deci o sensibilitate bună, este asigurată dacă se folosesc electrozi cu suprafață mare, de exemplu, electrodul picătură sau baltă de mercur (în contrast cu măsurările urmelor de metale prin stripping anodic, unde filmele de mercur sunt utilizate pentru a obține un amalgam înalt concentrat). Prezența mercurului în celulă, când este utilizat un film de mercur „*in situ*" sau din picătura de mercur suspendată, poate conduce la un pic slab de curent datorită formării unui compus insolubil în soluție. Din acest motiv, Florence [159] recomandă utilizarea unui electrod strat de mercur.

Deoarece tehnica implică formarea unui film pe suprafața electrodului, nu este neuzual ca în procedurile bazate pe stripping catodic curbele de calibrare să fie neliniare la concentrații ridicate (datorită saturării suprafeței). Oricum, aceste curbe sunt în general puțin reproductibile și nu pot fi utilizate cu încredere.

Dintre speciile chimice ce pot fi determinate la concentrații coborâte prin voltametrie de stripping catodic pot fi amintite: ionii halogenură [160—167], ionul selenură [168—174], arsen [175—177], $[MO_4]^{2-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[WO_4]^{2-}$ și $[VO_3]^{2-}$ [178], fosfat [178], tiocianat (SCN^-) [180], mercaptani și compuși organici ce conțin gruparea tio [159, 181—184], peptide [185], peniciline [185], tiamide [186] etc.

Posibilităţile deosebite oferite de voltametria de stripping electrochimic, în special în analiza de urme, cât şi necesitatea crescândă a determinării urmelor unor substanţe cu semnificaţie clinică şi biologică şi a compuşilor toxici din mediul înconjurător, a făcut ca la începutul anilor '80 să se dezvolte variante noi ale analizei prin stripping electrochimic, cât şi alte tehnici voltametrice.

2.2.12.4. *Voltametria de stripping electrochimic cu acumulare adsorbtivă*

Analiza prin stripping electrochimic a dobândit în ultimii 15 ani o atenţie considerabilă întrucât este cea mai sensibilă tehnică electroanalitică. În analiza prin stripping electrochimic specia chimică de determinat este preconcentrată pe electrodul de lucru înainte de cuantificarea electrochimică propriu-zisă. Majoritatea aplicaţiilor voltametriei de stripping s-au ocupat de ionii metalelor grele, care erau depuşi electrolitic prin formare de amalgam cu mercurul. Ultimii ani au condus la creşterea interesului pentru măsurările de stripping realizate pentru substanţe organice şi anorganice care nu pot fi acumulate prin electroliză. În acest scop au fost utilizate scheme alternative de preconcentrare, bazate, în principal, pe acumularea adsorbtivă. Termenul „voltametrie de stripping adsorbtiv" desemnează o tehnică electroanalitică în care analitul este preconcentrat întâi prin adsorbţie pe electrodul de lucru, urmată apoi de măsurarea voltametrică a speciei superficiale. Ca rezultat, multe substanţe importante cu proprietăţi superficial-active sunt măsurabile la concentraţii nanomolare, cu limite de detecţie comparabile cu cele obţinute în măsurările de stripping convenţionale realizate pentru metalele grele [152, 187].

Adsorbţia înseamnă, în general, ataşarea moleculelor sau ionilor pe suprafaţa electrozilor de lucru. Aceste fenomene pot afecta rezultatele studiilor voltametrice, motiv pentru care, în mod tradiţional, au fost considerate ca o problemă nedorită. Cu toate acestea, cercetările ultimilor ani au scos în evidenţă că se pot obţine anumite avantaje prin adsorbţia deliberată a unor specii chimice pe suprafaţa electrodului. De asemenea, adsorbţia a fost utilizată ca o metodă de modificare a suprafeţei pentru a forma „electrozi modificaţi chimic".

În voltametria de stripping adsorbtiv, un proces de adsorbţie spontană este utilizat în mod deosebit ca o etapă de preconcentrare a unor specii importante care nu pot fi acumulate (concentrate) prin electroliză. Răspunsul voltametric rezultat din adsorbţia speciilor este semnificativ de mare, astfel că limita de detecţie este apreciată a fi în jur de $2 \cdot 10^{-11}$ mol $\cdot$ L^{-1}, pentru riboflavină şi tiouree [152, 156, 187, 188].

O generalizare sistematică pentru bazele chimiei de adsorbţie a fost dezvoltată de către Anson [189] care a stabilit legile referitoare la prezicerea adsorbţiei speciilor pe electrod. Experimentele preliminare referitoare la natura adsorbţiei şi a proceselor redox care se produc la suprafaţa electrodului de lucru sunt realizate în mod obişnuit utilizând tehnici asemenea cronocoulometriei sau voltametriei cu impulsuri diferenţiale. În vederea asigurării unei sensibilităţi maxime în răspunsul voltametric ulterior, pe durata etapei de preconcentrare trebuie să fie asigurate condi-

ţiile optime pentru realizarea unei adsorbţii maxime. Cantitatea de analit acumulată la suprafaţa electrodului depinde de mai multe variabile: natura solventului, materialul electrodului, potenţialul de lucru, timpul de acumulare, pH-ul, tăria ionică, transferul de masă şi temperatura. Diferiţii analiţi vor răspunde diferit, modificând aceşti parametri, care trebuie să fie utilizaţi în scop analitic. În general, numai speciile puternic adsorbabile, cu coeficienţi relativ mari de adsorbţie (10^{-4} cm) sunt potrivite pentru măsurări prin stripping adsorbtiv. În plus, adsorbţia trebuie să se realizeze într-o manieră reproductibilă. Condiţiile optime pentru o acumulare maximă se selectează, de obicei, prin examinarea creşterii intensităţii curentului maxim de pic, unii dintre parametrii de mai sus putând influenţa şi alte proprietăţi ale măsurării voltametrice ulterioare (de exemplu, reproductibilitatea, forma picului).

În diferite situaţii trebuie făcut un compromis pentru a atinge echilibrul dorit între sensibilitate şi reproductibilitate.

Studii mai recente [85, 190] au evaluat efectele potenţialului de acumulare şi ale compoziţiei electrolitului asupra răspunsului de stripping adsorbtiv. Preconcentrarea trebuie să aibă loc la potenţialul adsorbţiei maxime. Pentru compuşii neutri, un potenţial apropiat de valoarea zero-ului electrocapilar va fi cel mai adecvat (şi astfel se utilizează condiţii de circuit deschis). Potenţialul de acumulare poate fi utilizat pentru a îmbunătăţi selectivitatea şi a minimaliza interferenţele. De exemplu, cu o alegere adecvată a potenţialului, sunt eliminate interferenţele constituenţilor urinari la determinarea tioureei [188]. În mod similar, alte interferenţe, cum ar fi cele asociate cu adsorbţia specifică a ionilor halogenură sau depunerea electrolitică a ionilor metalici, pot fi minimalizate. O proprietate unică a măsurărilor de stripping adsorbtiv cu impulsuri diferenţiale este că se pot utiliza soluţii de electrolit foarte diluate [190]. Pentru anumiţi analiţi, intensitatea curentului de stripping creşte la concentraţii de electrolit mai coborâte. În majoritatea cazurilor se utilizează soluţii apoase; majoritatea electroliţilor organici neutri sunt adsorbiţi din aceste soluţii în primul rând prin forţe hidrofobe. O ajustare a pH-ului este esenţială, în special pentru analiţi bazici sau acizi sau când picul de stripping apare la potenţiale negative. În plus, măsurări de ioni metalici, bazate pe adsorbţia complecşilor lor superficial-activi, impune optimizarea concentraţiei ligandului complexat. Alegerea timpului de acumulare implică atenţie specială. Spre deosebire de voltametria de stripping anodic, unde se observă o creştere liniară a intensităţii curentului de pic la timp de acumulare mai mare, semnalul de stripping adsorbtiv rămâne constant după perioade prelungite. Saturarea suprafeţei electrodului va fi discutată mai târziu. Durata perioadei de acumulare depinde de concentraţia de analit aşteptată. Domeniul tipic pentru timpi de acumulare este 1—5 min la $1 \cdot 10^{-7}$ M şi 10—20 min pentru 10^{-9} M.

Majoritatea procedurilor de stripping adsorbtiv utilizează electrodul de mercur cu picătură suspendată pentru măsurarea speciilor reductibile, în timp ce electrozii din pastă de cărbune, grafit impregnat cu ceară sau din platină sunt pentru determinarea analiţilor oxidabili. HMDE (în special forma statică) oferă avantajele unei proprietăţi de autocurăţire, arie a suprafeţei reproductibilă şi control automat. Cu electrozi solizi este necesară o etapă de curăţire, când analitul nu este adsorbit pe parcursul baleierii voltametrice. Utilizând electrozi din pastă de cărbune, acumularea adsorb-

tivă a diferiților compuși este însoțită de extracția în interiorul electrodului (lichid pastos) [187, 191]. Datorită curentului lor de fond mai mic, electrozii de mercur oferă limite de detecție mai coborâte (10^{-10}—10^{-11} M), comparativ cu cele obținute cu electrozi solizi (10^{-8}—10^{-9} M). Deviații relative standard pentru măsurări repetate pe electrozi de mercur sunt cuprinse între 2—6% și între 5—12% pentru electrozi solizi.

Depinzând de proprietățile redox ale speciei acumulate specia poate fi cuantificată baleind potențialul în direcție anodică sau catodică. În acest scop a fost utilizată o varietate de unde voltametrice, incluzând baleiajul liniar [188, 192], cu impulsuri diferențiale [190, 193], cu undă pătrată [194], în trepte [194], în curent alternativ sinusoidal [195] sau în moduri substractive [196]. Strippingul cu impulsuri diferențiale a fost larg utilizat datorită corecției sale pentru curentul de sarcină și a disponibilității sale comerciale. Când reacția redox a analitului este ireversibilă, modul cu impulsuri diferențiale oferă doar o îmbunătățire slabă față de baleiajul liniar. În aceste condiții baleiajul liniar este preferat datorită vitezei sale favorabile. Ecuații pentru intensitatea curentului de pic și potențialul de pic în măsurarea cu baleiaj sau cu impulsuri diferențiale a speciilor chimice legate superficial au fost date de Brown și Anson [197]. Etapa de măsurare (stripping) poate fi realizată într-o soluție care este mai favorabilă decât proba originală [198]. De exemplu, la transferarea electrodului din proba complexă într-o soluție cu fond electrolitic, între etapa de preconcentrare și cea de măsurare, selectivitatea este îmbunătățită deoarece sunt eliminate interferențele din partea speciilor electroactive din faza soluție. Astfel de operații pot fi realizate ușor utilizând sisteme de injectare în flux, care oferă avantaje suplimentare ca : viteză, reproductibilitate, volume mici de probe și automatizare [199].

Indiferent de modul de stripping utilizat, saturarea suprafeței electrodului de lucru conduce la deviații de la liniaritatea curbei de calibrare. La concentrații mai mici de analit (10^{-7} —10^{-10} M), pentru care se aplică în mod obișnuit metoda, se respectă izoterma de adsorbție liniară și răspunsul este liniar. În funcție de condițiile operaționale, la concentrații mai mari se observă deviații de la liniaritate. Domeniul liniar diferă de la un compus la altul în funcție de hidrofobicitate, mărime sau orientare pe suprafață. Metodele de extindere a domeniului liniar includ utilizarea unor timpi de preconcentrare mai mici, viteze mai mici ale convecției forțate și probe diluate. Utilizarea curbelor de calibrare permite determinarea cantitativă pe întreg domeniul de concentrații. Metoda adaosurilor standard este adecvată determinării în domeniul liniar de răspuns.

Posibilitatea determinării substanțelor prin preconcentrare adsorbtivă înainte de baleiajul voltametric a fost luată în considerare în urmă cu aproximativ 20 ani, când au fost determinate numeroase specii electroactive și neelectroactive cu proprietăți tensioactive (adsorbție-desorbție) produse pe durata baleierii potențialului. Aceste dezvoltări în domeniul electroanalizei din ultimii ani, includ măsurarea urmelor de medicamente și alți compuși organici cu semnificație biologică ca : adriamicina, codeina, diazepamul, nitrazepamul, tranchilizante fenotiazinice, hormoni sexuali, medicamente cardiace, riboflavina, cimetidina, monensina, bilirubina, hemul, dopamina și acidul dezoxiribonucleic (ADN), precum și compuși cu semnificație în protecția mediului înconjurător, asemenea tioureei, pesti-

cidelor, care conțin grupările nitro și triazină, triclorfenolului și a altor analiți importanți [187].

În plus, pe lângă posibilitatea determinării compușilor organici, tehnica poate fi aplicată cu succes la determinarea unor ioni metalici ca urmare a formării și acumulării unor complecși superficial-activi ai acestor ioni. Aceste studii includ determinarea nichelului, cobaltului, uraniului, vanadiului, cuprului, lantanului, praseodimului, ceriului și fierului, în prezența dimetilglioximei, piperidinei, catecholului, pirocatecholului și crezolftalesonului.

Etapele implicate în determinarea unor asemenea ioni prin voltametrie de stripping adsorbtiv sunt ilustrate în figura 2.22. Limitele de detecție ($10^{-10}-10^{-11}$ mol · L^{-1}) sunt obținute pentru ionii care nu pot fi determinați convenabil prin voltametrie de stripping anodic datorită slabei solubilități în mercur, ireversibilității cuplului metal/ion metalic, potențialelor redox extreme sau formării complecșilor metalici. Asemenea limite de detecție sunt compatibile cu cele asigurate de măsurările moderne prin spectrometrie de absorbție atomică în vizibil și ultraviolet [187].

Pentru multe probleme practice, îmbunătățirea selectivității (obținută prin procedeul de schimbare a mediului) este mult mai semnificativă decât cea a sensibilității. Ca rezultat, probe complexe, cum ar fi urina, pot fi analizate fără vreun tratament prelimiar utilizând un procedeu simplu și rapid.

Nu cu mulți ani în urmă [200, 201] a fost sugerat că măsurile de stripping adsorbtiv ale ionilor metalici pot fi utile pentru studii ale speciilor din ape naturale. De exemplu, capacitatea de complexare și constan-

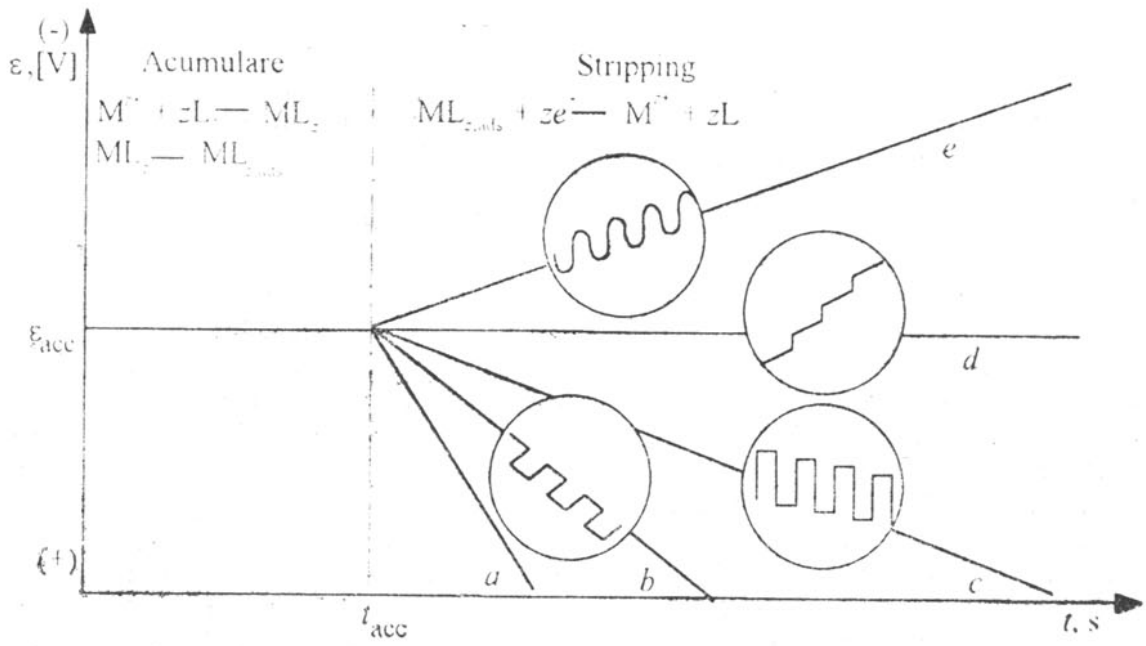


Fig. 2.22. Etapele unei măsurări prin voltametrie de stripping a unui ion metalic (M^{z+}) bazată pe formarea, acumularea și reducerea complexului său superficial-activ: *a* — voltametrie de stripping absorbtiv cu baleiaj linear; *b* — voltametrie de stripping adsorbtiv cu impulsuri diferențiale; *c* — voltametrie de stripping adsorbtiv cu undă pătrată; *d* — voltametrie de stripping adsorbtiv cu baleiaj în trepte; *e* — voltametrie de stripping adsorbtiv în curent alternativ sinusoidal.

tele condiționale de stabilitate pot fi determinate printr-o titrare cu metal, în etape, a probei de apă. Spre deosebire de voltametria de stripping anodic convențională, pe parcursul acumulării nu are loc disocierea complexilor organici naturali și concentratiile sunt determinate în condiții adevărate de echilibru. Metoda a fost aplicată pentru studiul interacției cupru-lipaze organice [201].

O altă aplicație unică se referă la comportarea ADN în sisteme biologice. Valenta și Nurenberg [202, 203] au demonstrat că ADN poate fi redus pe electrozi de mercur după adsorbția și desfacerea dublului helix. Ca rezultat, acumularea prin adsorbție permite investigații asupra legării antibioticelor antitumorale de ADN [204] sau analiza distrugerii ADN-ului nativ de către doze mici de raze γ.

Tipul major de interferențe prezente în măsurările realizate prin voltametrie de stripping este prezența altor tipuri de specii tensioactive din soluția probă. Aceste specii pot afecta acumularea prin acoperire competitivă. Ca rezultat, picul de stripping de interes este redus sau eventual poate dispărea. De exemplu, 1 ppm gelatină scade cu 25% și respectiv, cu 45% picurile de stripping ale bilirubinei și respectiv, riboflavinei. Extinderea acestor modificări depinde de afinitățile relative ale analitului și interferenților față de suprafață și raportul lor de concentrație (interferență similară — dar cu extinderi mai reduse — poate fi observată în voltametria de stripping convențională în care stratul de surfactant blochează depunerea de metal). Prezența ionilor halogenură, care prezintă adsorbție specifică poate duce la efecte similare. Aceste modificări pot furniza probleme serioase, mai ales când este vorba de probe biologice. Cuncașterea acestor modificări este necesară pentru minimalizarea efectelor lor. Din punct de vedere analitic, aceste interferențe pot fi minimalizate sau eliminate utilizând diverse procedee. Întrucât suprimarea curentului de pic depinde de fracțiunea de suprafață acoperită de surfactantul interferent (indiferent de concentrația de analit), curbele de calibrare sau măsurările prin metodele adițiilor standard făcute uniform — utilizând controlul probei — ar putea corecta aceste efecte [187]. Evident, domeniul liniar este alterat de prezența altor surfactanți. Interferențele surfactanților pot fi, de asemenea, reduse prin utilizarea unor timpi de acumulare mai mici sau prin alegerea adecvată a potențialului de acumulare [188]. Aceste procedee sunt adecvate pentru suprimări modeste (10—15%) de picuri. Suprimările de picuri mai severe necesită tratamentul preliminar al probei. Printre tratamentele propuse în acest scop sunt separarea surfactanților interferenți prin cromatografie de excluziune moleculară (pe Sephadex) [205] sau prin HPLC [206]. Corecția efectivă a interferenței surfactanților poate fi atinsă când se utilizează compuși superficial-activi pentru determinarea ionilor metalici. În acest caz, surfactanții interferenți sunt distruși prin iradiere cu radiații UV înainte de adăugarea ligandului complexant de interes [207, 208]. Se recomandă acidularea probei acestui tratament pentru a minimaliza pierderile prin adsorbție pe pereții tubului de cuarț utilizat.

În plus de competiția pentru centrii suprafeței, surfactantul poate prezenta un pic de stripping (redox sau tensametric). Astfel, două specii adsorbabile pot fi măsurate similar în funcție de potențialele de pic și de concentrațiile relative (de exemplu diazepam și nitrazepam [205]). Dacă ambii componenți din amestec au proprietăți similare (acumulare și

potențial) și se comportă aditiv, se obține un singur pic a cărui înălțime depinde liniar de concentrația totală [89]. Amestecurile de componenți care au potențialele de pic similare, dar se comportă neaditiv, necesită o separare anterioară utilizând tehnicile cromatografice discutate anterior. Speciile electroactive fază-soluție (neadsorbabile) pot interfera în funcție de potențialul lor de pic și de concentrații. Astfel de interferențe pot fi eliminate utilizând procedeul de schimbare a mediului [187]. Mascarea cu EDTA poate fi, de asemenea, utilă când acești intereferenți sunt ioni metalici reductibili.

Determinarea ionilor metalici, bazată pe formarea complexului de adsorbție, poate fi afectată de prezența altor metale capabile să formeze complecși cu ligandul complexant. În majoritatea cazurilor, o alegere adecvată a ligandului sau a condițiilor soluției poate minimaliza acest tip de interferențe.

Ca și în analiza de stripping convențional și în alte metodologii ale analizei de urme, siguranța și validitatea datelor obținute prin stripping adsorbtiv depind puternic de gradul în care poate fi redusă contaminarea. Astfel, trebuie acordată o atenție adecvată reducerii riscului de contaminare.

2.2.12.5. *Voltametria de stripping catalitic*

Interesul asupra curenților catalitici a început încă din perioada anilor '30 odată cu studiile realizate asupra undei catalitice a hidrogenului produsă de unii compuși organici ce conțin gruparea amino sau de complecșii Co^{2+} cu cisteină sau cu proteine ce conțin cisteină [209, 210]. Termenul de curent catalitic a fost utilizat în corelare cu procesele de electrod în care produsul reacției electrochimice este reoxidat cu un reactiv potrivit. În plus, câțiva liganzi pot cataliza reducerea unor ioni metalici, cum ar fi Co^{2+}, Co^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+} și Zn^{2+}, dând așa numitele preunde ale acestor ioni. Curentul limită al fiecărei unde este mai mare decât cel înregistrat pentru reducerea controlată de difuzie a complexului care include ligandul catalitic. Aceasta conduce la creșterea sensibilității, permițând determinarea ligandului catalizator la concentrații foarte coborâte, așa după cum a fost demonstrat pentru seleno-cisteină, peptide cisteinice, cimetidină, policarpine și metionine [211—213].

Au fost publicate, deci, metode utilizând electrodul picător de mercur conectat la curent continuu sau cu impulsuri diferențiale, însă o îmbunătățire substanțială a limitei de detecție a fost obținută atunci când procesul catalitic de electrod a fost cuplat cu o tehnică de stripping electrochimic implicând electrodul de mercur cu picătură suspendată [214]. Astfel, dacă procesul catalitic poate fi aplicat la reducerea speciei adsorbite, este posibil să se coboare limitele de detecție în continuare [215]. Se pare că metodele catalitice se aplică numai complecșilor metalici adsorbiți [216]. În tabelul 2.7 sunt prezentate trei tipuri de metode posibile de utilizat în acest sens.

Pentru determinarea metalului complexat, două tipuri de metode implică regenerarea catalitică a metalului redus, adesea într-o stare de oxidare intermediară, pe un substrat asemenea azotatului sau reducerea ionu-

Tehnici voltametrice de stripping catalitic [215]

Metoda de acumulare	Etapa intermediară	Metoda de determinare / / stripping catalitic
Adsorbție $M^{z+} + L \rightarrow ML^{z+}$ $\rightarrow ML^{z+}_{(ads)}$ $M^{z+} + L \rightarrow ML^{z+}$ $\rightarrow ML^{z+}_{(ads)}$ $org. \rightarrow org._{(ads)}$		**Catalitic** $ze^- + ML^{z+}_{(ads)} \rightarrow ML^{a+}_{(ads)}$ $ML^{a+}_{(ads)} + C \rightarrow ML^{z+}_{(ads)} +$ $+ P$ $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$ $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$
Anodic $Hg + 2HL \rightarrow HgL_2 +$ $+ 2H^+ + 2e^-$	$HgL_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow Hg + 2HL$ $Ni^{2+} + 2HL \rightarrow NiL_2 + 2H^+$	**Catodic** $NiL_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow Ni + 2HL$

lui de hidrogen la o supratensiune scăzută. Recent Bănică și colaboratorii [214], au utilizat reducerea ionului Ni^{2+} la o supratensiune redusă. Acumularea, în acest ultim caz, poate fi făcută sub formă de complex al mercurului cu complexul nichelului format numai pe durata baleiajului catodic, când ligandul este scos din complexul mercurului prin reducerea mercurului.

În concluzie, din punctul de vedere al performanțelor tehnicilor bazate pe stripping electrochimic, se poate arăta că:

Analiza prin voltametrie de stripping electrochimic, ca și analiza prin tehnici polarografice moderne, oferă avantajul caracterizării speciilor chimice determinate prin experimente adecvate, fiind astfel posibilă determinarea exactă a naturii chimice a speciilor aflate în stare de urme. Studii comparative cu alte tehnici au scos în evidență avantajele analizei prin stripping electrochimic. Principala limită, spre deosebire de metodele polarografice moderne în curent alternativ și a altor metode spectrometrice, o reprezintă aplicabilitatea sa restrânsă la aproximativ 30 de elemente ale sistemului periodic. Pot fi determinate prin voltametrie de stripping electrochimic următoarele elemente ale sistemului periodic: Ag, As, Au, Bi, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, I, In, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Tl, U, V, Zn.

Analiza prin stripping electrochimic asigură determinări sensibile și selective, fiind utilizată într-o serie de domenii de importanță majoră, cum ar fi: analiza mediului, analiza clinică, analiza medicamentelor și a metaboliților acestora în fluide biologice, analiza furajelor, analiza substanțelor de înaltă puritate etc.

Pentru măsurările realizate prin stripping electrochimic multielement nu este nevoie de instrumentație specială sau de un tip suplimentar de analiză. Voltametria de stripping electrochimic prezintă avantaje și în ceea ce privește sensibilitatea determinărilor raportată la costul investiției.

Într-un număr foarte mare de situații, factorul determinant în alegerea unei tehnici analitice îl reprezintă problema interferențelor, fiecare tehnică de analiză a urmelor având propriul tip de interferență. Astfel, în analiza prin stripping electrochimic pot apărea următoarele tipuri de interferențe:

— formarea compușilor intermetalici;
— adsorbția de substanțe pe electrod;
— suprapunerea curbelor $i = f(\varepsilon)$.

În ultimii ani au fost publicate multe lucrări [150, 217—221] dedicate voltametriei de stripping electrochimic în care au fost scoase în evidență multitudinea de aplicații ale acestor tehnici.

2.2.13. Analiza prin stripping potențiometric

În anul 1976, Jagner și Graneli [222, 223] au raportat principiile unei noi tehnici analitice pentru determinarea urmelor metalice pe care au denumit-o *analiza prin stripping potențiometric* (PSA). Această tehnică constă din două etape, una de preconcentrare, în care ionii metalici de interes sunt reduși la metal liber, având loc totodată depunerea pe electrodul de lucru, etapă asemănătoare celei din voltametria de stripping anodic, iar în etapa a doua, unui oxidant chimic i se permite să difuzeze la electrodul de lucru și să oxideze metalul depozitat anterior, etapă în care este urmărită variația potențialului electrodului de lucru în funcție de timp (etapa de stripping). O modificare bruscă a potențialului se produce când metalul depozitat pe electrod este oxidat.

În mod obișnuit, electrodul de lucru folosit în această tehnică este un electrod rotitor din cărbune sticlos acoperit cu un film subțire de mercur. Măsurările sunt efectuate pe durata etapei de stripare, pe parcursul căr ia metalele sunt preoxidate și redizolvate înapoi în soluție sub formă ionică. În figura 2.23, sunt prezentate schematic etapele analizei prin stripping potențiometric.

În analiza prin stripping potențiometric (PSA), cel mai utilizat procedeu de electroliză pentru preconcentrarea metalelor este amalgamarea. Prin intermediul unui potențial de electroliză reducător, ionii metalici (M^{z+}) sunt reduși și dizolvați într-un film subțire de mercur pe un electrod din cărbune sticlos:

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M(Hg) \qquad (2-81)$$

Înaintea începerii analizei, electrodul din cărbune sticlos este acoperit electrolitic cu mercur într-o soluție separată de acoperire. Filmul de mercur se formează prin următoarea reacție:

$$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg \qquad (2-82)$$

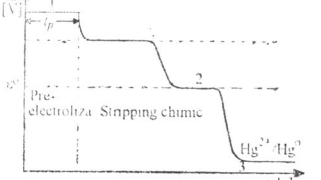


Fig. 2.23. Etapele analizei prin stripping potențiometric.

Acoperirea electrodului poate fi efectuată simultan cu determinarea metalului prin adăugarea de ioni de mercur în probă, înainte de analiză.

Fezabilitatea depunerii ionilor metalici în filmul de mercur depinde, în principal, de solubilitatea metalului în mercur. Printre metalele formatoare de amalgam pot fi amintite: Zn, Cu, Pb, Cd, Tl, In, Bi, Ga. Elementele care nu pot fi preconcentrate prin amalgamare, dar care, în schimb, sunt solubile în Au pot fi determinate prin acoperirea electrodului cu un film subțire de aur. Filmul de aur este format pe suprafața electrodului în mod similar cu filmul de mercur, utilizând o soluție de depunere conținând ioni de Au(III). Există și alte procedee de preconcentrare, cum ar fi formarea de compuși insolubili sau adsorbția pe suprafața electrodului.

Potențialul de reducere aplicat electrodului pe parcursul etapei de electroliză trebuie să fie mult mai negativ (0,3 V la 0,5 V) decât potențialul care poate fi calculat din ecuația lui Nernst, pentru ionul de determinat. Valoarea acestui suprapotențial depinde puternic de aria electrodului (densitatea de curent), natura electrodului și compoziția soluției.

În soluții apoase, domeniul catodic (negativ) uzual al potențialului de electroliză este limitat de reducerea ionilor de hidrogen. Această reacție duce la formarea de hidrogen liber:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2-83)$$

Conform ecuației lui Nernst, potențialul acestei reacții poate fi scris sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ_{H_2/H^+} - 0{,}059\, pH, \qquad (2-84)$$

unde $\varepsilon^\circ_{H_2/H^+}$ este potențialul standard al reacției. După cum se poate observa din expresia (2—84), potențialul la care apare descărcarea ionilor de hidrogen depinde de *p*H-ul soluției. Cu cât soluția este mai acidă, cu atat este mai pozitiv potențialul la care apare degajarea de hidrogen. Astfel, nu trebuie aplicate potențiale de electroliză mai negative decât —1,50 V (mediu neutru) sau —1,20 V (mediu acid). În cazul utilizării electrodului de mercur, domeniul anodic (pozitiv) al potențialului electrodului de lucru este limitat de oxidarea filmului de mercur. Aceasta apare în domeniul 0,00—0,25 V față de electrodul de calomel saturat, în funcție de compoziția soluției.

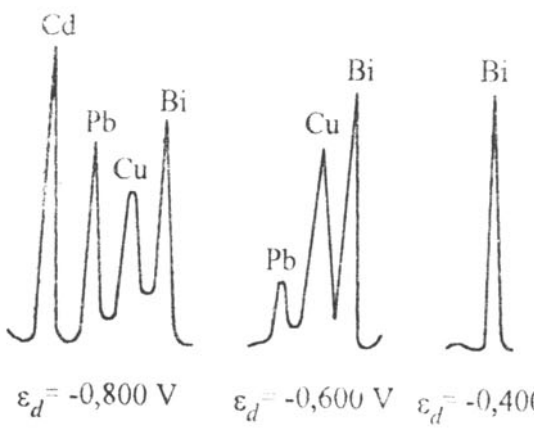


Fig. 2.24. Efectul alegerii potențialului de electroliză asupra semnalului de răspuns al unei probe care conține ioni de Cd, Pb, Cu și Bi [224].

Prin alegerea unui potențial de electroliză adecvat se poate atinge o anumită selectivitate în determinarea metalelor care sunt electroactive la potențiale apropiate. În figura 2.24, este prezentat efectul potențialului de electroliză asupra unei probe ce conține ioni de Bi, Cu, Pb și Cd.

Metalele analit sunt depuse pe electrodul de lucru cu viteze diferite în funcție de natura și de concentrația lor. Dacă sunt menținute constante condițiile

hidrodinamice la suprafața electrodului (de exemplu, agitarea soluției), atunci viteza de reducere a fiecărui element rămâne constantă.

Procesul de amalgamare pe parcursul etapei de electroliză este bazat pe difuzie. Conform legilor lui Fick referitoare la difuzia moleculară, cantitatea de analit (număr de moli) colectată în stratul de difuzie la electrod este proporțională cu aria electrodului, cu concentrația analitului în masa soluției și cu timpul de electroliză și este invers proporțională cu grosimea stratului de difuzie:

$$[\mathrm{M(Hg)}] \sim t_e [\mathrm{M}^{z+}] D_{\mathrm{M}^{z+}} A \delta_e^{-1}, \qquad (2-85)$$

unde: [M(Hg)] este cantitatea de analit M, depusă; t_e — timpul de electroliză; $[\mathrm{M}^{z+}]$ — concentrația analitului, M^{z+} în probă; δ_e — grosimea stratului de difuzie pe parcursul electrolizei; A — aria electrodului; $D_{\mathrm{M}^{z+}}$ — coeficientul de difuzie al speciei M^{z+}.

Pe parcursul electrolizei sunt controlați experimental: timpul de electroliză, t_e, și grosimea stratului de difuzie δ. Pentru a mări semnalul analitic prin creșterea cantității de analit depuse, fie se mărește t_e, fie δ. O micșorare a grosimii stratului de difuzie se poate obține prin creșterea vitezei de agitare.

Este recomandat ca timpul de electroliză să nu fie mai lung decât cel necesar obținerii unui semnal bine definit. Un timp de electroliză prea lung poate duce la formarea de compuși intermediari sau la saturarea filmului de mercur cu amalgam. Când se utilizează volume mici de probe, poate avea loc, de asemenea, dispariția ionilor metalici din masa soluției datorită unui timp de electroliză prea lung.

Modificarea potențialului electrodului de lucru (față de un electrod de referință) este măsurată cu ajutorul unui voltametru cu impedanță mare. Când potențialul atinge valoarea potențialului standard al cuplului metal-ion metalic prezent în probă, metalul este reoxidat din film, datorită reacției:

$$\mathrm{M(Hg)} + \mathrm{Oxidant} \rightarrow \mathrm{M}^{z+} + ze^- \qquad (2-86)$$

Ecuația lui Nernst corelează potențialul de electrod, ε, cu potențialul standard, ε°, al cuplului metal-ion metalic:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{[\mathrm{M}^{z+}]}{[\mathrm{M(Hg)}]}. \qquad (2-87)$$

Redizolvarea metalelor din depozitul format pe electrodul de lucru se realizează în această tehnică prin stripping potențiometric (stripping la curent constant). În strippingul potențiometric, oxidarea metalului amalgamat este efectuată prin oxidare chimică. Ca agent de oxidare poate fi utilizat fie oxigenul dizolvat, fie Hg(II) prezent în soluție.

Reacția de oxidare, care se produce, este:

$$\mathrm{M(Hg)} + z/2\ \mathrm{Hg}^{2+} \rightarrow \mathrm{M}^{z+} + z/2\ \mathrm{Hg} \qquad (2-88)$$

sau

$$\mathrm{M(Hg)} + z/4\ \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{M}^{z+} + z/2\ \mathrm{H_2O} \qquad (2-89)$$

unde z este numărul de electroni transferați în reacție.

Transportul agentului oxidant către electrod se bazează pe fenomenul de difuzie. Dacă sunt menținute constante condițiile hidrodinamice la suprafața electrodului, oxidantul va fi transportat cu viteză constantă. Conform legilor difuziei ale lui Fick, cantitatea totală de oxidant (moli) transportată pe parcursul etapei de stripping, va fi:

$$\Delta[\mathrm{Ox}] \sim \Sigma([\mathrm{Ox}]D_{\mathrm{Ox}})t_s A\,\delta_s^{-1}, \qquad (2-90)$$

unde: $\Delta[\mathrm{Ox}]$ este concentrația de oxidant transportată la electrod; $[\mathrm{Ox}]$ — concentrația oxidantului în probă; D_{Ox} — coeficientul de difuzie pentru agentul oxidant folosit; t_s — timpul de stripping; δ_s — grosimea stratului de difuzie pe parcursul etapei de stripping.

Pentru a mări timpul de stripping și, astfel, semnalul de răspuns al sistemului (semnalul analitic), fie se mărește timpul de electroliză, fie se oxidează concentrația oxidantului. O scădere a cantității de oxidant poate fi realizată prin barbotarea în probă a unui gaz inert, dacă oxidantul predominant este oxigenul dizolvat sau și prin scăderea conținutului de Hg^{2+}.

Pe parcursul etapei de stripping, variația potențialului electrodului de lucru este înregistrată ca o funcție de timp. În figura 2.25, este reprezentată curba de stripping potențiometric (potențiograma) pentru o probă ce conține ioni d Cu, Pb și Cd.

Conform ecuației lui Nernst, ordinea în care sunt redizolvate metalele amalgamate este o funcție a potențialului standard de electrod, ε^0, al fiecărui metal din amestec. Astfel, redizolvarea secvențială furnizează informații calitative despre metalele prezente în soluție. Atâta timp cât metalul este redizolvat de pe electrod, potențialul electrodului rămâne constant. Deoarece timpul de stripping este direct proporțional cu conținutul de metal din probă, măsurarea variației potențialului în raport cu timpul constituie baza determinării cantitative a metalului în potențiometria de stripping.

În prezent, pe lângă tehnica descrisă mai sus, care constituie tehnica convențională, pentru analiza prin stripping potențiometric, mai există și alte tehnici, denumirea acestora fiind dependentă de modul în care este urmărită etapa de stripping. În acest sens pot fi amintite:

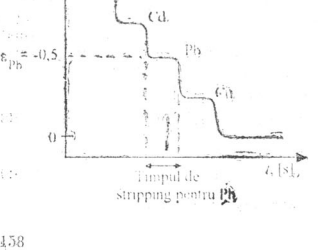


Fig. 2.25. Curba de stripping potențiometric tipică pentru o probă care conține ioni de Cu, Pb și Cd [224].

— analiza prin stripping potențiometric derivată (DPSA), care a fost dezvoltată de către Jagner și Aren [225] în vederea evaluării semnalului analitic prin utilizarea derivatei sale;

— analiza prin stripping la curent constant (CCSA), care ar putea fi denumită și analiza prin stripping cronopotențiometric [226, 227], în cadrul căreia metalul analit este stripat la un curent de oxidare constant care parcurge direct electrodul de lucru mai curând decât prin intermediul unui oxidant chimic;

— analiza prin stripping potențiometric monitorizată multicanal (MSPSA), a fost dezvoltată original și ulterior utilizată intensiv de către Martensen și colaboratorii [228] și în care timpul de stripping este crescut electrochimic prin utilizarea unei tehnici computerizate de achiziție a datelor;

— analiza prin stripping potențiometric diferențial (DPSA), care este o variantă asistată de calculator a analizei prin stripping potențiometric convențional (PSA) și a fost dezvoltată de către Kryger [229];

— analiza prin stripping potențiometric sporită printr-un curent constant (CCEPSA), care a fost dezvoltată de către Zie și Huber [230], utilizând electrozi rotitori cu film de mercur;

— analiza prin stripping adsorbtiv derivată cu acumulare adsorbtivă (dAPSA), care a fost dezvoltată de către Jin și Wang [231] și care mai poate fi definită și ca „stripping potențiometric adsorbtiv derivativ";

— analiza prin stripping potențiometric cinetic (KPSA) este o variantă automată a PSA, care a fost creată și dezvoltată de către Caldera și colaboratorii [232];

— analiza prin stripping potențiometric reductiv (RPSA), care a fost dezvoltată în vederea extinderii aplicării PSA convențională la acei analiți care nu pot fi depozitați catodic datorită slabei lor solubilități în mercur sau potențialelor de semiundă de reducere foarte apropiate și a fost introdusă și dezvoltată de către Christensen și Kryger [223].

Analiza prin stripping potențiometric (PSA) este o tehnică comparabilă din punctul de vedere al limitei de detecție cu voltametria de stripping anodic. Pe de altă parte, prezintă și câteva avantaje majore față de tehnicile voltametrice:

— Potențiometria de stripping poate fi aplicată utilizând un echipament simplu, cum ar fi: o celulă cu trei electrozi, un amplificator operațional de înaltă impedanță, un înregistrator $x-t$ și un potențiostat (fig. 2.26 și 2.27).

Utilizarea potențiostatului poate fi simplificată lucrând la un anumit potențial (de exemplu, $-1{,}25$ V față de ESC, unde toate metalele „potrivite" pentru analiză vor fi reduse și va fi evitată formarea hidrogenului molecular). Timpii pot fi măsurați mai rapid și precis decât microcurenții și nu necesită utilizarea unei rampe de potențial (spre deosebire de ASV, ceea ce determină scăderea costului aparaturii).

— Atât voltametria de stripping anodic, cât și analiza prin stripping potențiometric sunt tehnici multielement. Lărgimea benzilor în voltametria de stripping anodic și, de aici, posibilitatea de descriminare între diferite elemente este funcție de concentrația analitului și de viteza de baleiere a potențialului. Într-un fel, aceasta complică analiza probelor conținând diferite concentrații ale speciilor de determinat, deoarece rezoluția adec-

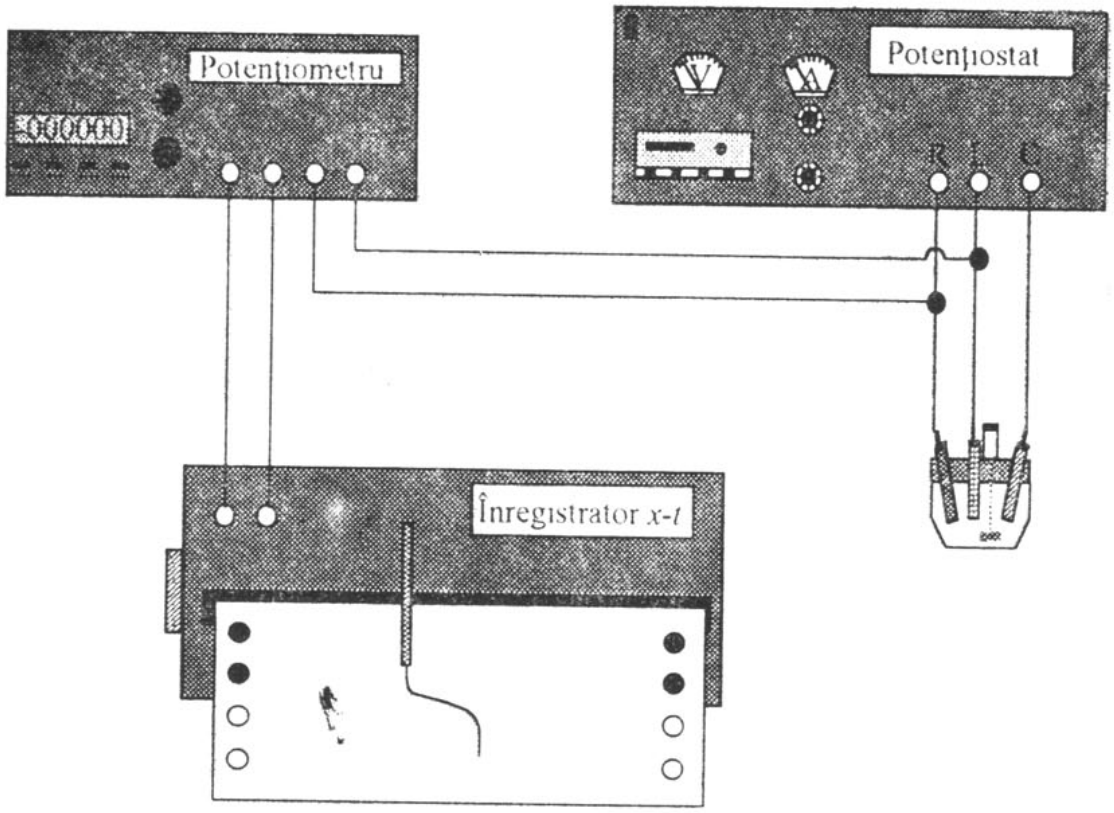


Fig. 2.26. Instrumentația pentru analiza prin stripping potențiometrie convențională (PSA) [223].

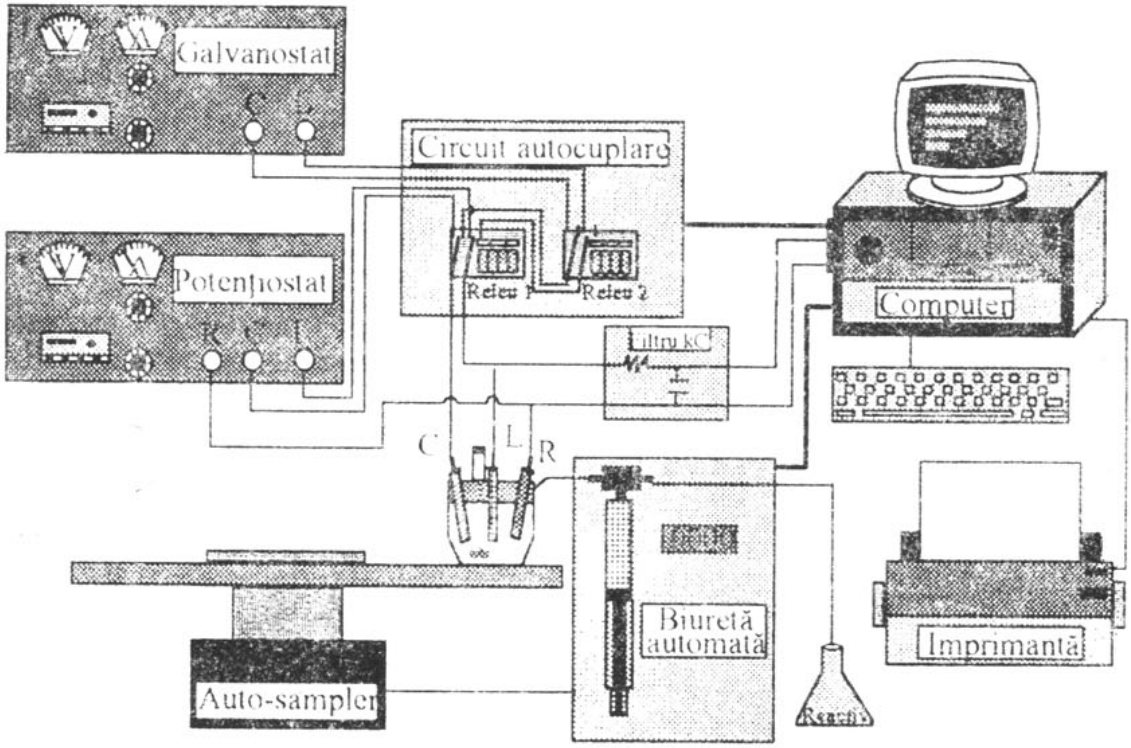


Fig. 2.27. Diagrama bloc necesară unui echipament prin PSA cu stripping galvanic sau chimic [223].

vată poate fi obținută numai prin aplicarea unei rampe scăzute de baleiere pe durata strippingului. Deoarece potențialul electrodului în analiza prin stripping potențiometric, este controlat de un proces de oxidare, viteza de baleiere este autooptimizată, astfel că semnalul diferențial este mult mai adecvat, indiferent de concentrația analitului. Deoarece potențialul electrodului rămâne practic constant în timpul strippingului până când analitul este redizolvat, acele elemente care au fost depozitate la potențialul în discuție vor continua să se depoziteze până când analitul este redizolvat complet.

— Analiza prin stripping potențiometric s-a dovedit a fi aplicabilă pentru probe cu tărie ionică mai mică decât $1 \cdot 10^{-4}\ M$, la fel de bine în solvenți organici polari, cum ar fi : propanolul și acidul acetic și în prezența speciilor organice electroactive, cu condiția ca acestea să nu fie depozitate pe electrod sau să se modifice viteza de oxidare a elementelor depuse.

— Structura filmului subțire de mercur se modifică pe durata etapei de preelectroliză, deoarece crește grosimea acestuia. Frecvent, filmul este afectat de adsorbanți sau de N_2 gazos. Efectul net este acela că viteza de transport a analiților în filmul de mercur diferă puțin între analiza probei ca atare și a standardului alicot. În analiza prin stripping potențiometric, viteza de transport a oxidanților este afectată similar, compensând parțial acest efect.

— Ca și în voltametria de stripping anodic, semnalele de răspuns în cazul analizei prin stripping potențiometric sunt suprapuse cu un semnal de fond datorat curentului de încărcare la interfața electrod-soluție. Oricum însă, semnalul de fond în analiza prin stripping potențiometric este foarte scăzut.

— Analiza prin stripping potențiometric este, de asemenea, aplicată pentru analiza metalelor grele în domeniul de concentrații 0,1—1,0 ppm (tab. 2.8), unde nu este necesară dezaerarea. Concentrația constantă de oxigen în probă poate fi folosită avantajos pentru oxidare pe durata strippingului. În plus, probele trebuie tamponate în domeniul acid, pe durata etapei de preelectroliză pentru a evita formarea precipitatelor sau a hidroxospeciilor.

Tabelul 2.8

Exemple de ioni metalici ce pot fi determinați prin analiza de stripping potențiometric [224]

Metalul	Limita de detecție (ppb)	Materialul de acoperire a electrodului
Bi	0,5	mercur
Cd	0,1	mercur
Cu	0,1	mercur
Ga	0,5	mercur
In	0,1	mercur
Mn	1,0	mercur
Pb	0,1	mercur
Tl	0,1	mercur
Zn	0,1	mercur

Pe de altă parte, analiza prin stripping potențiometric prezintă câteva dezavantaje, unele dintre acestea fiind comune tuturor tehnicilor care utilizează electrozi film de mercur [222, 234, 235].

1. Ca și alte tehnici care implică utilizarea electrozilor film de mercur, PSA este afectată de formarea compușilor intermetalici, ceea ce poate duce la suprimarea sau deplasarea semnalelor. Problema poate fi minimalizată prin reducerea cantității de metal depuse în filmul de mercur prin folosirea unei perioade de depunere mai scurte. Pentru obținerea unei sensibilități bune în condițiile unei perioade scurte de depunere, se folosește o tehnică de stripping cu achiziționarea rapidă a semnalului.

Alegerea corectă a potențialului de electroliză este o altă cale prin care se pot elimina interferențele compușilor intermetalici pentru unele metale.

2. Descreșterea concentrației oxidantului în timpul preelectrolizei constituie un dezavantaj al PSA. Această deficiență poate fi eliminată prin micșorarea suprafeței electrodului funcție de volumul total al probei.

3. O altă problemă a PSA o constituie apariția picurilor suprapuse. Acestea pot apărea pe parcursul măsurării simultane, de exemplu a Pb și Sn, Bi și Cu, In și Cd, Tl și Pb sau Sb și Bi. Un procedeu chimic de rezolvare a problemei suprapunerii picurilor este utilizarea unui electrolit suport care conține un agent complexant adecvat. Potențialele de pic vor fi deplasate corespunzător concentrației agentului complexant și a stabilității complexului format. Astfel de exemple sunt complecșii clorurați ai plumbului și cadmiului. În plus, valoarea pH-ului probei influențează potențialele de pic ale metalelor.

O selectivitate mai bună poate fi obținută prin alegerea corectă a potențialului de preelectroliză. Bi și Sb sunt, de exemplu, depozitate amândouă la un potential de $-0{,}5$ V (ESC). Dacă însă se utilizează un potențial de $-0{,}29$ V, se va obține numai semnalul bismutului, deoarece a fost depus foarte puțin Sb.

4. Determinarea metalelor poate fi, de asemenea, complicată în cazurile în care probele conțin o cantitate mare de compuși organici superficial-activi. Aceste substanțe tind să se adsoarbă pe electrodul de Hg și astfel inhibă procesul de stripping și/sau electroliză, în funcție de timpul de stripping utilizat.

5. Semnalele analitice de răspuns furnizate de electrozii film de mercur sunt influențate pregnant de istoricul electrodului. În PSA, utilizarea Hg(II) drept oxidant elimină riscul distrugerii filmului de mercur în analizele consecutive; în timpul strippingului, potențialul electrodului de lucru va fi întrerupt înainte de a ajunge în regiunea oxidării Hg. Este împiedicată, de exemplu, formarea calomelului pe suprafața filmului. De asemenea, nu există riscul oxidării suprafeței cărbunelui sticlos. Utilizând un alt oxidant chimic decât Hg(II), se mărește considerabil riscul distrugerii filmului de mercur, astfel că acesta trebuie să fie regenerat mai des.

6. Una dintre limitările majore ale voltametriei de stripping anodic și ale analizei prin stripping potențiometric este aceea că analizele de stripping direct, cu sensibilitate adecvată sunt posibile doar pentru un număr redus de analiți. Acesta este un adevăr particular al PSA când se utilizează drept oxidant oxigenul dizolvat. O cale de extindere a aplicațiilor pentru un interval mare de analiți necesită îmbunătățirea condițiilor de depunere (anodică sau catodică), și/sau ale etapei de stripping utilizând un electrod

dizolvat, modificând soluția de stripping sau utilizând o tehnică alternativă pentru înregistrarea sau procesarea semnalului analitic.

Potențiometria de stripping se caracterizează prin capacitatea sa de speciere. Aceasta înseamnă că este posibilă diferențierea între formele chimice în care metalele sunt prezente în probă. Cu ajutorul tehnicii PSA, o măsurare poate fi efectuată direct pe probă, putând fi evitate modificările de natură fizico-chimică a speciilor. Spre comparație, spectrometria de absorbție atomică dă o informație asupra cantității totale a metalului prezent, indiferent de starea sa de oxidare. Toxicitatea metalelor aflate în stare de urme depinde de forma chimică a metalului, motiv pentru care măsurarea concentrației totale nu dă informații despre toxicitate și reactivitate.

2.2.14. Spectroelectrochimia

Cuplarea tehnicilor optice și a celor electrochimice, au condus la apariția spectroelectrochimiei, care a fost utilizată în ultimii ani pentru cercetarea unei mari varietăți de sisteme redox. Metodologia acestei tehnici combină perturbarea pe cale electrochimică a proceselor la suprafața unui electrod transparent optic (OTE) cu monitorizarea optică simultană a soluției adiacente suprafeței electrodului.

Dezvoltarea inițială a spectroelectrochimiei a fost stimulată de disponibilitatea electrozilor transparenți optic (PTE), care permit luminii să treacă direct prin electrod și soluția adiacentă. Un electrod transparent optic constă într-un film foarte subțire dintr-un material conductor, ca Pt, Au, SnO_2, C sau Pt, acoperit cu mercur, care este depozitat pe un substrat transparent asemenea sticlei sau materialelor plastice (pentru vizibil), cuarțului (UV-vizibil) sau germaniului (pentru infraroșu), în funcție de regiunea spectrală de interes. Transparența acestor electrozi (20—85%) este dată de grosimea filmului conductor (100—5 000 Å).

Transparența unui al doilea tip de electrod este dată de golurile mici din electrod. Două exemple de asemenea electrozi sunt constituite de electrodul minigrid, care constă dintr-un metal (Au, Ni, Ag sau Au acoperit cu Hg), fire de 100—2 000 micromesh/inch, și respectiv, cărbunele sticlos poros și reticulat, care este o spumă carbonizată.

Tipurile de informații ce pot fi obținute în experimente de spectroelectrochimie includ: potențialul redox al speciilor electroactive; numărul de electroni implicați în reacția redox de la suprafața electrodului; spectrele speciilor electrogenerate; monitorizarea optică a reacțiilor chimice competitive.

Au fost cuplate cu electrochimia o multitudine de tehnici optice, dar cea mai folosită în mod obișnuit este spectrometria de absorbție moleculară în vizibil și ultraviolet. În aceste experimente se utilizează o celulă electrochimică transparentă optic, în strat subțire care include electrodul de lucru confecționat din aur (minigrid) sau din cărbune sticlos (reticulat). Acesta este plasat ca un sandwich între două lamele de microscop în cuarț (fig. 2.28). Camera rezultată, conținând speciile electroactive în soluție este conectată cu un container mai mare în care se află plasați electrodul auxiliar și electrodul de referință. Fasciculul optic al spectrometrului,

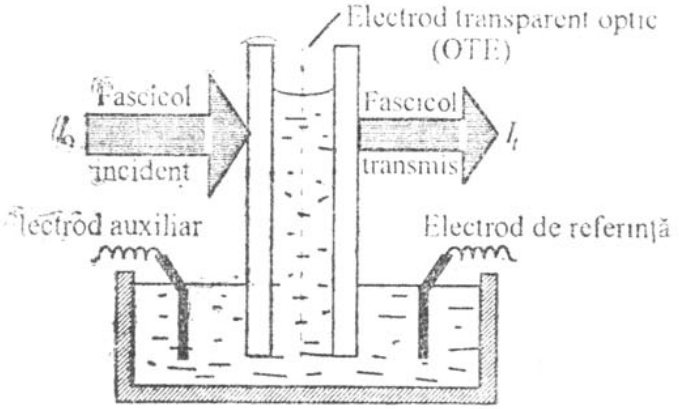


Fig. 2.28. Reprezentarea schematică a unei celule spectroelectrochimice în strat subțire.

altul decât filmul de mercur sau un oxidant diferit de Hg(II) și oxigenul de intensitate I_0, este trecut direct prin electrodul de lucru transparent și soluție. Volumul de lucru al celulei este de numai 30—50 μl, și electroliza completă a soluției se realizează în numai 30—60 s. Această realizare a celulei în strat subțire transparent a făcut posibilă utilizarea acesteia, extrem de intens la studiul caracteristicilor optice ale speciilor electrogenerate.

Pentru măsurarea potențialelor redox formale ($\varepsilon^{\circ\prime}$) și descifrarea stoechiometriei transferului de electroni (valorile lui z), cuplul redox este convertit treptat de la o stare de oxidare la alta printr-o serie de potențiale aplicate.

Măsurările de absorbție sunt folosite în vederea determinării raportului concentrațiilor speciilor de oxidant și reducător, [Ox]/[Red], la fiecare valoare a potențialului aplicat. Se poate obține potențialul formal și numărul de electroni transferați din intersecția și respectiv panta reprezentării liniare a potențialului aplicat în funcție de lg ([Ox]/[Red]). Pentru macromolecule biologice care suferă transferul de electroni foarte lent la electrod, se poate adăuga o mică cantitate dintr-o specie electroactivă (cunoscută ca un „mediator") spre a media transferarea electronilor între bicomponent și electrod.

Alături de proceduri caracterizate de măsurări prin transmisie, date spectroelectrochimice deosebite se obțin și în experimente în care fasciculul de lumină este reflectat pe suprafața electrodului, de exemplu, *elipsometrie* sau *reflectanță speculară*.

Exemple bune de utilizare a spectroelectrochimiei pentru studiul sistemelor biologice includ estimarea $\varepsilon^{\circ\prime}$ și z pentru complecșii albaștri ai proteinelor [236], studiul transferului eterogen de electrod al citocromului *c* [237], monitorizarea intermediarilor electrogenerați în oxidarea 5-6-diaminouracilului [238], măsurarea timpului de viață al clorofilei reduse [239] și studiul transferului de sarcină între radicalul cationic al clorpromazinei și dopaminei [240].

2.3. TEHNICI LA POTENȚIAL CONTROLAT CARE IMPLICĂ TRANSFERUL DE MASĂ PRIN CONVECȚIE ȘI DIFUZIE

2.3.1. Voltametrie hidrodinamică

Așa cum s-a arătat anterior (1.8.3.) o *voltamogramă* reprezintă curentul de răspuns într-un domeniu de potențiale aplicate unei celule electrochimice. Voltamogramele mai sunt cunoscute și sub denumirea de *curbe intensitate-potențial*. Dacă înregistrarea se realizează într-o soluție agitată, atunci se obține *voltamograma hidrodinamică*. Aceasta este obținută în mod obișnuit cu ajutorul unui sistem de măsurare discutat în secțiunea 1.8.3., care baleiază potențialul în domeniul dorit, măsoară intensitatea curentului de răspuns și înregistrează voltamograma cu ajutorul unui înregistrator $x-y$. Forma unei voltamograme hidrodinamice obținută prin reprezentarea punct cu punct, cât și profilele concentrație-distanță în stratul de difuzie, a fost prezentată în figura 1.27., iar ecuațiile acestor curbe atât pentru sisteme lente (ireversibile), cât și pentru cele rapide (reversibile), au fost deduse și discutate în secțiunile 1.8.4. și 1.8.5.

Intensitatea curentului limită al unei voltamograme hidrodinamice este proporțională cu concentrația speciilor responsabile pentru acest curent. Ecuațiile (1—138) și (1—139) exprimă relația generală între intensitatea curentului limită și concentrație, care poate fi exprimată sub forma:

$$i_l = KC. \tag{2—91}$$

Astfel, o reprezentare a lui i_l în funcție de C conduce la obținerea unei drepte de calibrare.

În general, se înregistrează în totalitate o voltamogramă în scopul identificării domeniului de potențiale, în care apare platoul curentului limită. Este selectat un potențial de pe acest platou pentru analiză și intensitatea curentului este măsurată pentru toate soluțiile etalon și probe, iar valorile obținute sunt folosite pentru construirea curbei de calibrare. Concentrația analitului în probă este calculată din curba de calibrare prin interpolare. Această tehnică este denumită *amperometrie*. Înregistrarea intensității curentului la o singură valoare potrivit aleasă a potențialului minimalizează timpul necesar analizei prin înlăturarea timpului necesar obținerii voltamogramei complete. O probă conținând doar electrolitul indiferent (blanc), conduce la obținerea curentului rezidual, care este extras din fiecare măsurare.

În cazul probelor cu matrice complexă care este complet diferită de electrolitul suport din soluțiile etalon, este recomandabil să se folosească metoda adaosurilor standard. În această procedură, primul curent măsurat este cel corespunzător probei. Apoi o mică probă alicotă de soluție standard concentrată este adăugată și se realizează a doua măsurare a intensității curentului. Concentrația necunoscută este calculată cu ajutorul relației:

$$C_x = \frac{C_s V_s i_{l_x}}{(V_x + V_s) i_{l_{x+s}} - V_x i_{l_x}}, \tag{2—92}$$

unde: s este standard; x — necunoscut; C — concentrația; V — volumul; i_l — intensitatea curentului limită. Alternativ poate fi folosită și metoda adaosurilor succesive.

Toate aceste proceduri analitice au o parte comună necesară — constanta K din ecuația (2—91) care trebuie să fie constantă pe durata tuturor măsurărilor atât pentru soluțiile etalon, cât și pentru probe. Astfel, măsurările trebuie să fie efectuate cu electrozi de aceeași arie a suprafeței (preferabil la același electrod) și sub condiții hidrodinamice identice, caz în care δ în ecuațiile (1—138) și (1—139) este constant.

Potențialul optim pentru măsurările cantitative este în mod obișnuit pe platoul curentului limită. Această regiune dă sensibilitate mare în curentul de răspuns. Precizia, uzual, este mai bună pe platou decât pe porțiunea crescătoare a voltamogramei, unde mici variații ale potențialului dau o anumită tendință în măsurarea semnalului ce conduce la diferențe în intensitatea curentului.

Și selectivitatea poate fi asigurată, în anumite cazuri, prin controlul potrivit al potențialului.

2.3.2. Tehnica electrodului disc rotitor

Deși voltamogramele hidrodinamice sunt ușor de obținut cu ajutorul unui electrod imersat într-o soluție agitată cu ajutorul unui agitator, hidrodinamicile sunt mai bine definite și mai reproductibile dacă convecția este produsă prin rotirea electrodului [18, 20]. Electrodul disc rotitor (RDE) constă, de obicei, dintr-o suprafață foarte plată a unui cilindru realizat dintr-un material conductor (metal, cărbune) fixat într-un tub izolator din sticlă sau teflon (fig. 2.29).

Ansamblul electrodic astfel realizat este cuplat mecanic astfel încât să poată fi rotit rapid cu o imprecizie minimă.

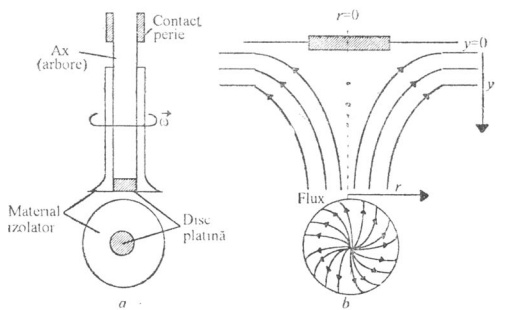


Fig. 2.29. Electrodul disc rotitor: *a* — reprezentarea schematică constructivă; *b* — reprezentarea schematică a curgerii fluidului la suprafața electrodului disc și în vecinătatea sa.

Modelul curgerii hidrodinamice rezultate din rotirea rapidă a discului mișcă lichidul orizontal sub forma unui strat de grosime δ_0 sub acțiunea forței centrifuge (fig. 2.29.). Grosimea stratului de lichid împins orizontal de către electrod este dată de expresia [241]:

$$\delta_0 = 3\left(\frac{\eta}{\omega}\right)^{1/2}, \qquad (2-93)$$

unde: η este viscozitatea cinematică a mediului, în $cm^2 \cdot s^{-1}$; ω — viteza unghiulară a discului.

Pentru soluții apoase și viteze de rotație a discului de aproximativ 1 000 rot $\cdot$ min^{-1}, δ_0 este de ordinul câtorva zecimi de milimetru. În plus, dacă există curgere laminară pe suprafața electrodului, grosimea stratului de difuzie poate fi obținută utilizând aproximația Nernst:

$$\delta = 1{,}61\, D^{1/3}\eta^{1/6}\omega^{1/2}, \qquad (2-94)$$

unde D este coeficientul de difuzie al speciei electroactive exprimat în $cm^2 \cdot s^{-1}$. Grosimea stratului de difuzie este de obicei de aproximativ 10^{-3} cm, când δ_0 este de circa 10^{-2} cm.

În conformitate cu cele demonstrate de către Levich [242], intensitatea curentului care ajunge direct la suprafața electrodului când o specie electroactivă suferă o reacție cu transfer de electroni monoelectronică controlată simultan atât de transportul de masă, cât și de transportul de sarcină, este dată de expresia:

$$i = \frac{FADC^\circ}{1{,}61D^{1/3}\eta^{1/6}\omega^{-1/2} + D/k} = \frac{FADC^\circ}{\delta + D/k}, \qquad (2-95)$$

în care: A este aria suprafeței electrodului; C° — concentrația speciei electroactive în soluție; k — constanta de viteză a transferului de sarcină:

$$k = k^\circ \exp\left[-\frac{\alpha F(\varepsilon - \varepsilon^\circ)}{RT}\right], \qquad (2-96)$$

cu condiția ca valoarea potențialului ε să fie astfel încât reacția inversă să poată fi neglijabilă.

Valoarea relativă a lui δ și D/k definesc două situații extreme în care fie transferul de masă singur, fie transferul de sarcină singur sunt limitative. Dacă, din cauza valorii ε, k este suficient de mare, termenul D/k poate fi neglijat; este obținută astfel o expresie pentru *intensitatea curentului limită*, care corespunde numai transferului de masă:

$$i_l = 0{,}62\, FAC^\circ D^{2/3}\eta^{-1/6}\omega^{1/2}. \qquad (2-97)$$

Dimpotrivă, dacă valoarea este astfel aleasă încât δ devine foarte mic în comparație cu D/k, expresia (2—94) devine:

$$i = FAkC^\circ = FAC^\circ k^\circ \exp\left[-\frac{\alpha F(\varepsilon - \varepsilon^\circ)}{RT}\right], \qquad (2-98)$$

corespunzând cazului în care reacția este controlată numai de transferul de sarcină. În acest caz intensitatea curentului este independentă de viteza de rotație a discului, ω.

Reprezentând grafic variația intensității curentului în funcție de $\omega^{1/2}$ în cazul oxidării la potențialele $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$, se obțin dependențe de tipul

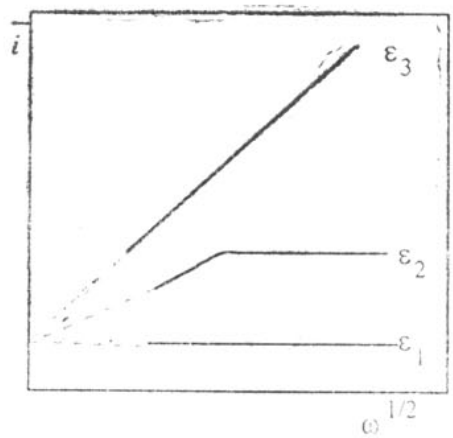


Fig. 2.30. Variația intensității curentului în funcție de $\omega^{1/2}$ în cazul unei oxidări la $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ [241].

celor prezentate în figura 2.30. O oxidare este implicată și la potențialul cel mai mic ε_1, unde transferul de sarcină controlează valoare lui i, care este independentă de ω. La valoarea cea mai ridicată a potențialului ε_3, numai transferul de masă controlează intensitatea curentului, care este proporțională cu $\omega^{1/2}$. În sfârșit, la un potențial intermediar, ε_2, intensitatea curentului este controlată succesiv de transferul de masă și de transferul de sarcină. Intensitatea curentului este limitată de transportul de masă pentru cea mai mare parte a curbei intensitate-potențial pentru un sistem rapid fără reacții chimice cuplate. O relație de dependență liniară $i = f(\omega^{1/2})$ trebuie să fie obținută neapărat. Verificarea acestui fapt constituie unul dintre criteriile lui Levich [242].

Electrodul disc rotitor, în afara posibilității obținerii curbelor intensitate-potențial, prezintă o mulțime de alte aplicați. Astfel, el face posibilă determinarea ordinului unei reacții electrochimice [241], determinarea cineticii transferului de sarcină [241, 243—251], a coeficienților de difuzie în mediu apos [243, 245, 252—257], în mediu neapos [258, 259] și în săruri topite [260, 261]. De mare importanță în acest scop, totuși, sunt modalitățile oferite pentru studierea mecanismelor prin care reacțiile chimice competitive sunt cuplate cu transferul de sarcină. Astfel, Levich și Koutecky [262] și alți autori [263, 264] au abordat cazul reacțiilor chimice care preced reacția electrochimică, Milyavskil [265] a examinat teoria reacțiilor și a curenților catalitici, Olander [266], Geisler [267] și Kuta și Yeager [268] au studiat reacțiile de disproporționare, iar Molier și Heckner [269] și Gray și Harrison [270] au abordat reacțiile care urmează transferului de sarcină.

2.3.3. Tehnica electrodului inel-disc rotitor

Tehnica electrodului inel-disc rotitor (RRDE) este o extensie a tehnicii electrodului disc rotitor. Ea a fost și este o promisiune în aplicațiile privind elucidarea mecanismelor electrochimice complexe organice. Utilitatea ei a fost datată a fi limitată de considerații practice, în particular în solvenți organici.

Principiul acestui dispozitiv este următorul (fig. 2.31): în jurul unui electrod disc rotitor cu raza r_1 este un inel conductor ale cărui raze interioară și exterioară sunt r_2 și respectiv, r_3. Ansamblul este conținut în două tuburi concentrice izolate. Inelul și discul pot fi ținute potențiostatic la două tensiuni diferite ε_D și ε_R (în raport cu același electrod de referință). Curenții corespunzători i_D și i_R pot fi determinați independent.

Acest tip de electrod a fost utilizat pentru prima dată de către Frumkin și colaboratorii săi [271]; teoria pentru acest electrod a fost dezvoltată de către Ivanov și Levich [272] și Albery și Bruckenstein [273, 274].

Principiul general al tehnicii electrodului inel-disc rotitor poate fi explicat simplu pentru un sistem care nu este afectat de reacții chimice competitive, de tipul:

$$A \Leftrightarrow B + e^- \qquad (2-99)$$

unde speciile A și B sunt stabile.

Se presupune că discul este adus la un potențial ε_D, astfel încât B este format la suprafața acestuia. Din cauza forței centrifuge la care este supusă soluția aflată în contact cu electrodul, specia B este transportată spre inel. Se lasă inelul la un potențial la care C°_B este zero. Reducerea completă a speciei B care sosește la inel se manifestă prin apariția curentului de intensitate i_R care este, de obicei, mai scăzută decât i_D, corespunzătoare formării lui B pe disc. Raportul $N = i_R/i_D$ (sau mai precis $N = -i_R/i_D$, deoarece cei doi curenți au semne opuse) se numește *randament* colectiv al electrodului. Vitezele de rotire și geometriile uzuale determină obținerea unor valori pentru N între 0,30 — 0,45. Aceste valori, care sunt funcții de r_1, r_2 și r_3 conduc la o concordanță excelentă între teorie și experiment.

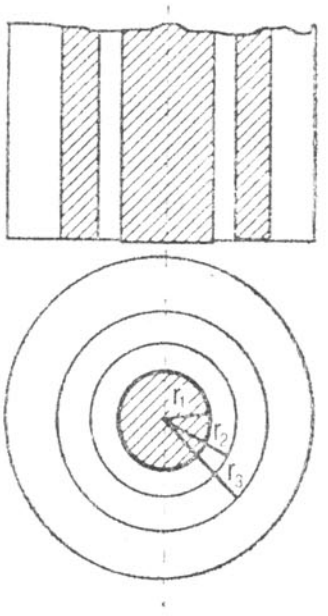


Fig. 2.31. Reprezentarea schematică a unui electrod inel-disc rotitor (*RRDE*).

RRDE poate fi utilizat și în cazurile în care trasferul de sarcină la disc este capabil să sufere noi reacții. În acest sens, două cazuri pot fi luate în considerare: în care specia B suferă o reacție cu transfer de sarcină, care nu este alta decât simpla inversare a reacției în care s-a format și în care specia B suferă o reacție chimică.

În primul caz este o problemă a determinării unui intermediar implicat într-o oxidare sau reducere de doi electroni:

$$A \Leftrightarrow B + e^- \quad (\varepsilon^{\circ 1}) \qquad (2-100)$$

$$B \Leftrightarrow C + e^- \quad (\varepsilon^{\circ 2}) \qquad (2-101)$$

cu potențialele formale $\varepsilon^{\circ 1}$ și $\varepsilon^{\circ 2}$.

Din considerații teoretice [275] pot fi prezise condițiile sub care specia B poate fi detectată la un potențial constant ε_R, în timp ce ε_D este modificat lent prin baleiajul de-a lungul curbei $i = f(\varepsilon)$. Figura 2.32. prezintă, pe de o parte, curba $i = f(\varepsilon)$ obținută pentru o soluție de Cu^{2+} și, pe de altă parte, curentul observat la inel care a fost determinat la un potențial la care Cu^+ este reoxidat la suprafața sa.

Dacă reacția în care B a fost generat la disc este o reacție chimică, randamentul de colectare N' obținut din această dată este mai mic decât valoarea teoretică care este obținută pentru un sistem simplu fără complicații chimice. Compararea lui N și N' trebuie în principiu să producă informații referitoare la cineticile unor reacții care pot fi implicate.

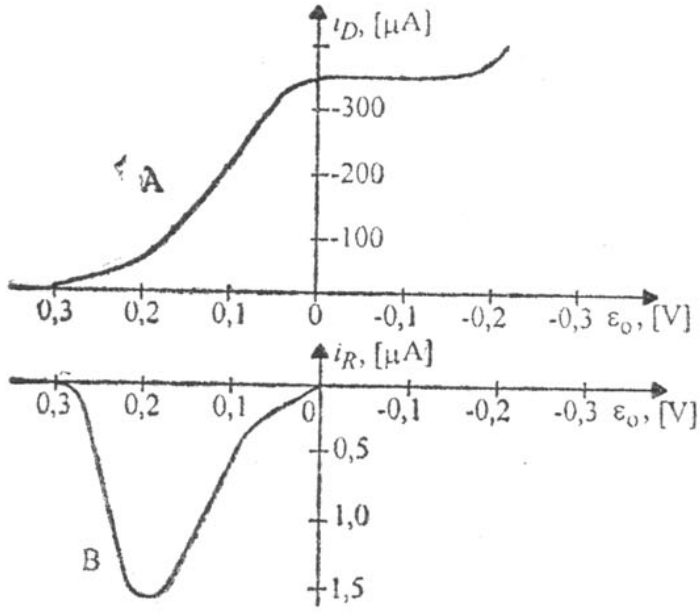


Fig. 2.32. Curba intensitate-potențial (A) pentru o soluție ce conține $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} Cu^{2+} în H_2SO_4 1 mol · L^{-1} și variația intensității curentului i_R în funcție de potențialul discului (B). Potențialul inelului este menținut la — 0,650 V (față de electrodul normal de hidrogen). Discul și inelul sunt din platină șlefuită de 2 mm^2 și respectiv 7 mm^2 [241].

În plus, tehnica electrodului inel-disc rotitor poate fi folosită în vederea obținerii de informații referitoare la mecanismele de reacție sau pentru detectarea unor intermediari, în special în studiul sistemelor care implică mecanisme de tipul ECE.

2.3.4. **Detecția electrochimică în cromatografia de lichide și în analiza prin injecție în flux**

Una dintre cele mai largi utilizări ale voltametriei hidrodinamice este detecția electrochimică pentru cromatografia de lichide (LCEC) și analiza prin injecție în flux (FIA) [23]. În aceste aplicații un volum mic de probă este injectat într-un flux de fază mobilă. În cromatografia de lichide o fază este trecută printr-o coloană cromatografică unde este separată în componenții săi. În analiza prin injecție în flux, o probă este, de asemenea, injectată într-un flux de fază mobilă, dar nu este folosită o coloană pentru separarea componenților probei. Analiza prin injecție în flux servește ca o modalitate convenabilă pentru analiza unor volume mici (microlitri de probă).

Un detector electrochimic utilizează proprietățile electrochimice ale analiților de interes pentru determinarea lor într-un flux. Deși parametrii, asemenea intensității curentului, potențialului, conductivității și capacității pot fi monitorizați cu ajutorul diferiților detectori electrochimici, în cele ce urmează vor fi discutate măsurările la potențial controlat, acestea fiind considerate cele mai populare. Detectorii care lucrează la potențial controlat sunt caracterizați printr-o sensibilitate remarcabilă (sub nivel pg), selectivitate ridicată (față de speciile electroactive), domeniu larg de liniaritate, volume inactive mici, răspuns rapid și cost relativ coborât. Asemenea dispozitive sunt utilizate în mod obișnuit în laboratoarele clinice, de protecție a mediului și cele industriale în conexiune cu sistemele automate în flux

(de exemplu, analizoarele prin injecție în flux) sau tehnicile de separare asemenea cromatografiei de lichide și, mai recent, electroforezei capilare zonale [29].

Detecția electrochimică în sistemele aflate în curgere este realizată uzual prin controlul potențialului electrodului de lucru la o valoare fixată (corespunzătoare regiunii platoului curentului limită al compusului de interes) și monitorizarea intensității curentului ca o funcție de timp. Această tehnică este denumită amperometrie în flux. Curentul de răspuns astfel generat reflectă profilele de concentrație ale acestor compuși când trec prin detector. Astfel, detecția în cromatografia de lichide sau în sisteme cu injectare în flux duce la picuri ale intensității curentului ascuțite (reflectând trecerea analitului eluat sau, respectiv, a zonei probei). Mărimea intensității curentului de pic crește corespunzător, ca masură a concentrației.

În funcție de eficiența lor în conversie, detectorii electrochimici pot fi împărțiți în două categorii: aceia care electrolizează doar o fracțiune neglijabilă (0,1—5%) din specia electroactivă ce trece prin detector (detectori amperometrici) și aceia pentru care eficiența de conversie atinge 100% (detectori coulometrici). Din păcate creșterea coeficientului de conversie a analitului este însoțită de o creștere similară pentru reacțiile electrolitului (fondului) și nu se realizează vreo coborâre a limitelor de detecție.

Cel mai obișnuit tip de detector electrochimic este *detectorul amperometric*, constituit dintr-o celulă în strat subțire în care electrodul de lucru este plasat într-un canal subțire prin care curge faza mobilă. Un astfel de detector este prezentat schematic în figura 2.33, care ilustrează detecția unei „bucăți" de analit Red care a fost eluat de pe coloana cromatografică, fiind detectat prin oxidare la Ox când trece peste electrodul din canalul subțire.

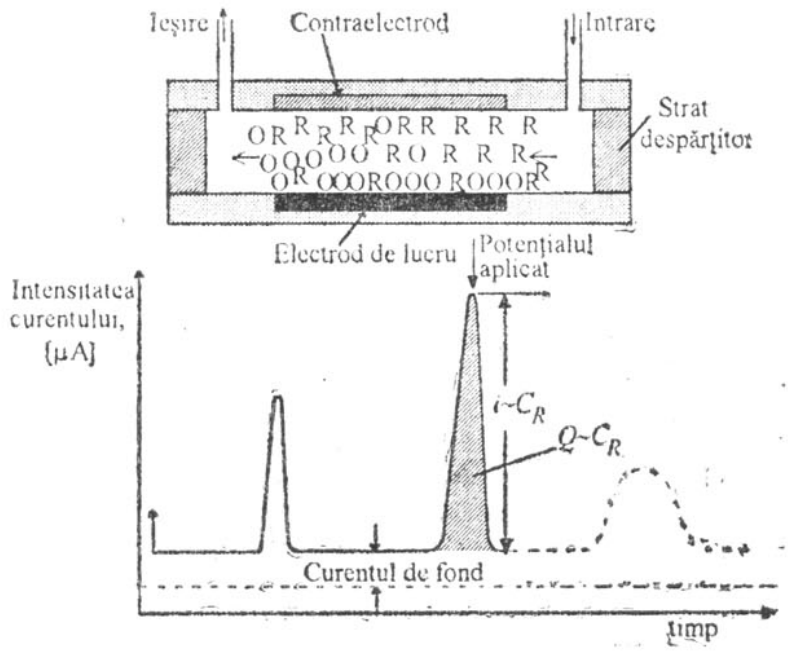


Fig. 2.33. Reprezentarea schematică a detecției amperometrice în strat subțire. O masă de specie oxidant, O este transportată controlat și se produce reacția $R \Leftrightarrow O + ze^-$. Intensitatea curentului este înregistrată ca o funcție de timp la o singură valoare de potențial aplicat. Atât intensitatea curentului i, cât și sarcina Q sunt proporționale cu cantitatea de material injectat [23].

Răspunsul detectorului tip celulă în strat subțire este descris de ecuația :

$$i = 1{,}467\, zFAC\,(D/h)^{2/3}(U/d)^{1/2}, \qquad (2-102)$$

unde : i este intensitatea curentului de răspuns (în amperi) ; z — numărul de electroni schimbați în reacția de la suprafața electrodului de lucru ; F — constanta lui Faraday ; A — aria suprafeței electrodului, în cm^2 ; D — coeficientul de difuzie, în $cm^3 \cdot s^{-1}$; h — lărgimea canalului strat subțire, în cm ; U — debitul volumic, în $cm^3 \cdot s^{-1}$; C — concentrația analitului, în $mol \cdot cm^{-3}$ [276].

Pentru obținerea unei sensibilități maxime, potențialul electrodului de lucru este menținut în regiunea curentului limită al voltamogramei hidrodinamice corespunzătoare oxidării speciei Red. Concentrația speciei Red poate fi obținută fie prin măsurarea înălțimii picului, i_p, fie prin integrarea suprafeței picului și măsurarea sarcinii, Q, ambele fiind proporționale cu C_R.

Detectorii electrochimici de tip celulă în strat subțire sunt disponibili comercial în diferite design-uri. Un astfel de detector electrochimic obișnuit, disponibil comercial este prezentat în figura 2.34. Detectorul constă din două blocuri separate de o garnitură subțire care definește grosimea și geometria de curgere a canalului prin care trece soluția. Blocul superior, realizat din oțel inoxidabil servește ca electrod auxiliar. Electrodul de lucru este înglobat în blocul inferior, realizat din material plastic.

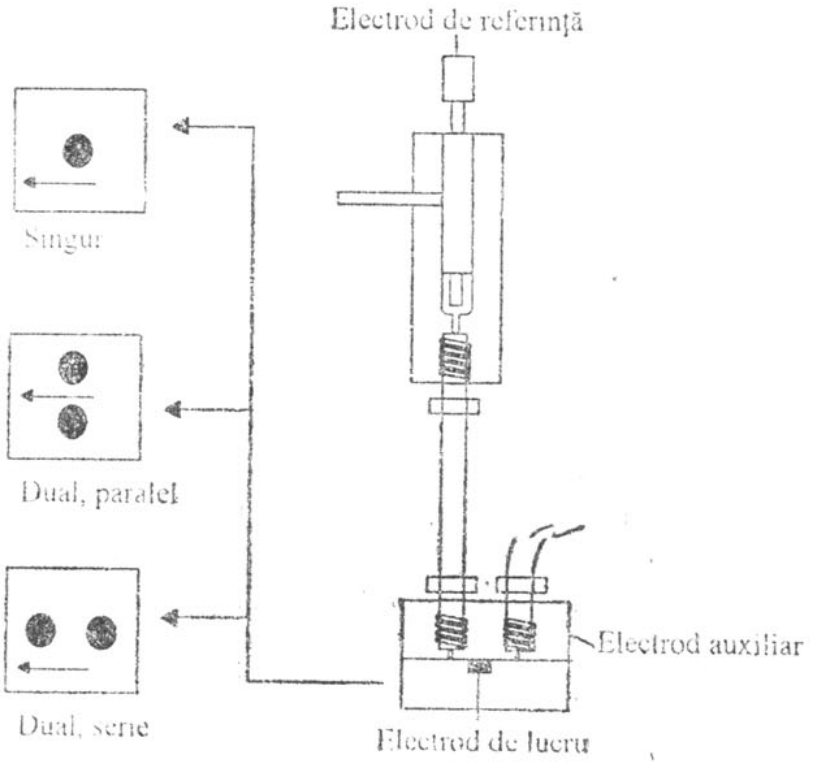


Fig. 2.34. Detector amperometric celulă în strat subțire disponibil comercial. Se utilizează un electrod de referință, un electrod auxiliar și unul sau mai mulți electrozi de lucru.

De asemenea, există electrozi de lucru duali montați în configurație paralelă sau în serie. Electrozii de lucru sunt confecționați, de obicei, din cărbune sticlos sau film de mercur. Electrodul de referință (Ag, AgCl) este poziționat în sensul curgerii fluxului în detectorul în strat subțire. Volumul activ al celulei este de 0,1 μL. Detectorii în strat subțire, de acest gen, operează în general ca dispozitive amperometrice, adică potențialul electrodului de lucru care menținut la o valoare constantă și intensitatea curentului este măsurată ca o funcție de timp. De obicei, 5% din analit este electrolizat când trece peste electrod. Detectorii amperometrici pot atinge limite de detecție până la 10^{-8} — 10^{-9} M de analit injectat. Cuplat cu o probă injectată, să zicem, de 10 μL, amperometria poate detecta până la 10^{-16} moli. Comparativ cu tehnicile voltametrice în care este baleiat potențialul, amperometria are avantajul că intensitatea curentului capacitiv este redusă prin operarea la potențial fix.

Voltamogramele hidrodinamice ale componenților eluați sunt utile pentru selectarea potențialului de detecție adecvat când detectorul operează la un potențial fix (adică amperometric). Voltamogramele dau și informații calitative prin intermediul valorilor $\varepsilon_{1/2}$, care pot fi utilizate în legătură cu timpii de retenție cromatografici pentru identificarea analiților. Voltamogramele hidrodinamice pot fi obținute pentru componenții eluați prin injectarea repetată a probei cu menținerea potențialului electrodului de lucru la diferite valori pentru fiecare injectare. Un procedeu alternativ pentru obținerea voltamogramelor este să se scaneze rapid potențialul electrodului. Pentru aceasta este necesară o tehnică cu limite de detecție coborâte și cu capacitate mare de scanare, asemenea voltametriei cu undă pătrată.

Alegerea potențialului pentru detectarea amperometrică influențează atât sensibilitatea, cât și selectivitatea analizei. Sensibilitatea optimă pentru un anumit analit este atinsă prin menținerea potențialului în regiunea curentului limită al voltamogramei hidrodinamice a analitului. Dacă valorile $\varepsilon_{1/2}$ pentru doi componenți electroactivi dintr-un amestec sunt suficient de diferite, este posibil să se îmbunătățească selectivitatea prin operarea la un potențial la care componentul „interferent" nu este detectat de către electrod. Acest tip de selectivitate a unui detector poate fi avantajoasă pentru analiza unui amestec complicat pentru care nu toți componenții pot fi rezolvați cromatografic.

Cromatografia de lichide cu detecție electrochimică a fost utilizată extensiv pentru analiza probelor conținând cantități mici de analiți electroactivi de tipul aminofenolilor, aniline, anisoli, acid ascorbic, compuși azo, benzidine, indoli, NADH, NADPH, alcaloizi, narcotice, compuși nitro, nitrozamine, compuși organometalici, fenoli, fenotiazine, chinone, triptofan, tirozină și metaboliți, acid uric, vanilină etc.

Un alt tip de detector electrochimic îl constituie celula în construcție jet la perete (wall-jet) în care fluxul curge dintr-o duză perpendicular pe un electrod cu suprafață plană (peretele) și apoi se împrăștie radial pe suprafață. Diametrul electrodului este semnificativ mai mare decât admisia duzei. Deși jetul rămâne intact până la separări relativ mari admisie-electrod este posibil să se utilizeze asemenea detector „wall-jet" cu volum mare care oferă sensibilitate redusă față de proprietățile fazei mobile și o fabricare simplificată. În figura 2.35, este reprezentată schematic o celulă „wall-jet".

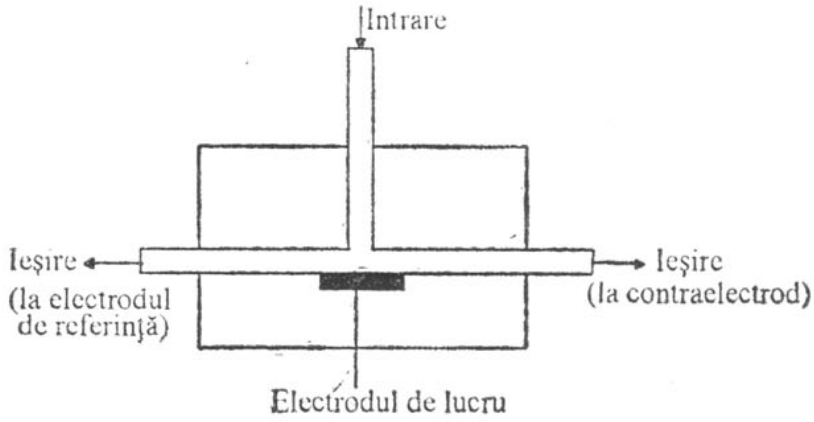


Fig. 2.35. Reprezentarea schematică a unei celule cu jet la perete (wall-jet).

Ecuaţia răspunsului teoretic al unei astfel de celule este redată de relaţia :

$$i = 1{,}38\, zFCD^{2/3}v^{-5/12}U^{3/4}a^{-1/2}R^{3/4}, \qquad (2-103)$$

unde v este viscozitatea cinematică ; R — raza electrodului de lucru, în cm ; a — diametrul jetului [276].

De asemenea, atât în cromatografia de lichide cu detecţie electrochimică, cât şi în analiza prin injectare în flux, este posibil să se utilizeze detectori cu soluţii care curg peste un electrod static de mercur sau un microelectrod fibră de cărbune sau să se utilizeze electrozi „flow-through", cu electrodul simplu pe un tub deschis sau pe o matrice poroasă. Ultimul poate oferi o electroliză completă, adică detecţie coulometrică. Dimensiunile extrem de mici ale ultramicroelectrozilor pot fi de mare beneficiu tehnicilor moderne de separare. În particular, fibre cilindrice de carbon sau cupru pot fi inserate la un capăt al unei coloane foarte mici pentru cromatografia de lichide tubular-deschisă sau electroforeză capilară. Independenţa de viteza de curgere şi deci un zgomot redus şi operarea în sisteme în flux neapoase sunt avantaje suplimentare ale detectorilor bazaţi pe ultramicroelectrozi.

BIBLIOGRAFIE

1. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience, New York, 1952.
2. B. Breyer, H. H. Bauer, *Alternating Current Polarography and Tensametry*, Interscience, New York, 1963.
3. H. Schmidt, M. von Stackelberg, *Modern Polarographic Methods*, Academic Press, New York, London, 1963.
4. J. Heyrowsky, J. Kuta, *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, Praga, 1966.

5. L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2nd ed., Interscience, New York, 1965.
6. D. E. Smith, *AC Polarography and Related Techniques, in Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bond, ed.), Marcel Dekker, New York, vol. 1, cap. 1, 1966.
7. B. B. Damaskekin, *The principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reaction*, Mc. Graw. — Hill, New York, 1967.
8. J. B. Headridge, *Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists*, Academic Press, London and New York, 1969.
9. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969.
10. R. Neeb, *Inverse Polarographie und Voltammetrie*, Verlag Chemie, Gmbh Wienheim / Bergestr, Berlin, 1969.
11. P. Zuman, *Topics in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, 1970.
12. D. E. Smith, CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 2, 247, 1971.
13. P. E. Sturrock, R. J. Carter, CRC. Crit. Rev. Anal. Chem., 5, 201, 1975.
14. Z. Galus, *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*, PWN — Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1976.
15. F. Vydra, K. Stulik, E. Julakova, *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Harwood Ltd., Chichester, 1976.
16. W. F. Smith, *Polarography of Molecules of Biological Significance*, Academic Press, London, 1979.
17. A. M. Bond, *Modern Polarographic Methodes in Analitical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, Basel, 1980.
18. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Birsbane, Franta, 1980.
19. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1994.
20. J. Wang, *Stripping Analysis*, VCH Publishers, Inc. Deerfield Beach, Florida, USA, 1985.
21. R. Kalvoda (ed), *Electroanalytic Methods in Chemical and Environmental Analysis*, Plenum Press, New York, London, 1987.
22. J. Wang, *Electrochemical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, Florida, USA, 1988.
23. H. S. Strobel, W. R. Heineman, *Chemical Instrumentation A Systematic Aproach* Third Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989.
24. J. P. Hart, *Electroanalysis of Biologically Important Compounds*, Ellis Harwood, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 1990.
25. I. Tănase, *Analiză instrumentală. Metode electrochimice de analiză*, Tipografia Universității București, București, 1991.
26. I. Tănase, *Metode instrumentale de analiză. Metode electrometrice*, Editura Universității București, București, 1993.
27. Kh. Brainina, E. Neyman, *Electroanalytical Stripping Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
28. L. R. Taylor, *Instrumental Methods for Determining Elements*, VCH Publishers, Inc. New York, cap. 5, 1994.
29. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publishers Inc., USA, cap. 1, 2, 3, 1994.
30. J. Wang, *Voltammetry in Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, RFM Herber, M. Stoeppler (eds), Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, cap. 6, 1984.
31. F. G. Cottrell, Z. Physik, Chem., 12, 5, 1906.
32. P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, cap. 3, 1954.

33. F. C. Anson, Anal. Chem., 36, 932, 1964.
34. J. H. Christie, G. Lauer, R. A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 7, 60, 1964.
35. J. H. Christie, G. Lauer, R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 35, 1979, 1963.
36. F. C. Anson, Anal. Chem., 36, 932, 1966.
37. F. C. Anson, D. A. Payne, Jr., J. Electroanal. Chem., 13 (1—2), 35, 1967.
38. J. H. Christie, J. Electroanal. Chem., 13 (1—2), 19, 1967.
39. G. W. O'Dom, R. W. Murray, Anal. Chem., 39, 51, 1967.
40. B. Case, F. C. Anson, J. Phys. Chem., 71, 402, 1967.
41. F. C. Anson, J. H. Christie, R. A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 13, 343, 1967.
42. J. J. Magenheimer, J. E. Baggio, Anal. Chem., 39, 326, 1967.
43. F. C. Anson, B. Epstein, J. Electrochem. Soc., 115, 1155, 1968.
44. J. Koryta, L. Nemec, J. Pivonka, L. Pospisil, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 20, 327, 1969.
45. P. Kivalo, M. Lindstrom, G. Surdholm, Snaum. Kemistilehti B, 44, 151, 1971.
46. A. Astruc, J. Bonastere, C. R. Acad. Sci., Ser. C. 273 (16), 962—5, 1971.
47. C. J. Chatfield, J. C. Sherlock, L. L. Shreir, Electrochem. Acta, 17 (2), 351, 1972.
48. T. H. Ridgway, R. P. Van Duyne, C. N. Rilley, J. Electroanal. Chem., 34, 267, 1972.
49. M. Sluyters — Rehbach, J.S.M.C. Breukee, K.A. Gijsber, C.A. Wijnhorst, J. H. Stuyters, J. Electroanal Chem., Interfacial Ele trochem., 88, 17, 1972.
50. S. Gonzales, F.C. Anson, J. Electroanal. Chem., Interfacial. Electrochem., 129, 243, 1981.
51. F. C. Anson, E. F. A. Neves, I. G. R. Gutz, An. Symp-Bras. Electroquim. Electroanal., 2 nd, 281—24, Edited by T. Robockai, E. A. Nevas, Inst. Quim., Univ. Sao Paulo, Brazil, 1980.
52. F. C. Anson, R. A. Osteryoung, J. Chem. Educ. 60, 293, 1983.
53. J. A. Turner, B. A. Parkinson, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 150 (1—2), 611, 1983.
54. W. R. Heineman, Current Separations, 12, 58, 1993.
55. F. C. Anson, Anal. Chem., 38, 1924, 1966.
56. H. B. Herman, H. N. Blount, J. Phys, Chem., 73, 1706, 1969.
57. R. P. Van Duyne, C. N. Reiley, Anal. Chem., 71, 142, 1971.
58. R. P. Van Duyne, T. H. Ridgway, C. N. Reilley, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 34, 283, 1972.
59. S. W. Feldberg, L. Jeftee, J. Phys, Chem., 76, 2439, 1972.
60. I. Theory, K. Holub, I. J. Weber, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 73, 129, 1976.
61. J. Weber, K. Holub, D. Homolka, I. Pradec, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 73, 151, 1976.
62. K. Holub, J. Electroanal Chem. Interfacial Electrochem., 105, 43, 1979.
63. M. Sharp, Electrochim. Acta, 28 (3), 301, 1983.
64. P. H. Daum, M. L. McHalsky, Anal. Chem', 52, 340, 1980.
65. P. Bersier, J. Bersier CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 16, 15, 81, 1985
66. G. Dryhurst, *Electrochemistry of Biological Molecules*, Academic Press, New York, San Francisco, London, cap. 2, 1977.
67. I. Tănase, *Teză de doctorat*, I. P. Bucureşti, 1982.
68. I. Tănase, Iuliana Vartires, C. Luca, Revista de Chimie, 36 (3), 258, 1985.

69. F. Fagioli, F. Dardi, C. Bichi, Ann. Chim. (Rome), 68, (1–2), 111, 1978.
70. L. Oniciu, Liana Mureşan, Revista de Chimie, 33 (12), 1151, 1982.
71. H. P. Agarwal, M. Saxena, Indian J. Chem. Sect. A 16, 754, 1978.
72. Dietrich Saur, Fresenius Z. Anal. Chem., 298, 128, 1979.
73. H. Sawamoto, Kochi Daigaku Grakuyutsu Kenkya Hokoku, Shizen Kagaku, 27, 181, 1978, CA, 92, 1980, 223 2880.
74. J. Devay, T. Garai, L. Meszaros, B. Palagyi — Fenyes, Magyar Kem. Folyairat, 75, 460, 1969.
75. H. Jehting, *Elektrosorptroanalyse mit der Wechsel- strompolarographie*, Academic Verlag, Berlin, 1974.
76. Z. Lukaszewski, Electroanalysis, 5, 375, 1893.
77. B. Breyer, S. Hacabran, Austr. J. Sci. Res., A5, 500, 1952.
78. H. Jehring, J. Electroanal. Chem., 21, 77, 1969.
79. R. Kalvoda, Anal. Chim. Acta, 138, 11, 1982.
80. P. M. Bersier, J. Bersier, Analyst, 113, 3, 1988.
81. P. M. Bersier, J. Bersier, Analyst, 114, 1531, 1989.
82. P. Delahay, I. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 2355, 1957.
82. R. Parsons, Adv., Electrochem. Electrochem. Eng., 1, 27, 1961.
84. A. Szymarski, Z. Lukaszewski, Electroanalysis., 3, 17, 1991.
85. H. Batycka, Z. Lukaszewski, Anal. Chim. Acta, 162, 207, 1984.
86. Z. Lukaszewski, H. Batycka, W. Zembrzuski, Anal. Chim. Acta, 175, 53, 1985.
87. M. K. Pawlak, Z. Lukaszewski, Anal. Chim. Acta, 202, 85, 1987.
88. A. Teodorodze, R. A. Arakeljan, E. D. Beilokolos, Electrokhimija, 2, 563, 1968.
89. H. Batycka, Z. Lukaszewski, Anal. Chim. Acta, 162, 215, 1984.
90. S. Cfasman, Zavodskaya Laboratorija (Moscow), 26, 888, 1960.
91. H. H. Bauer, P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., 82, 2091, 1960.
92. A. M. Bond, I. D. Heritage, J. Electroanal. Chem., 222, 35, 1987.
93. H. Jehrnig, E. Horn, E. Rekalt, W. Stolle, Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 1038, 1968.
94. E. Bednarkiewicz, Z. Kublik, Anal. Chim. Acta, 176, 133, 1985.
95. G. C. Barker, L. Jenkins, Analyst, 77, 685, 1952.
96. G. C. Barker, L. Jenkins, A.E.R.E., C/R, 924, 1956.
97. G. C. Barker, A.E.R.E. C/R, 1563, 1957.
98. G. C. Barker, Anal. Chim. Acta, 18, 118, 1958.
99. T. Kaimbara, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 525, 1954.
100. J. Kouteeky, Coll. Czechslov, Chem. Commun., 21, 433, 1953.
101. H. Matsuda, Z. Elektrochem., 62, 977, 1958.
102. G. C. Barker, R. L. Faircholth, A. W. Gardner, A.E.R.E., C/R, 1786, 1956.
103. G. C. Barker, A. W. Gardner, Z. Anal. Chem., 173, 79, 1960.
104. G. C. Barker, Proc. Congr. Med. Anal. Chem. Ind., St. Andrews, 1957, p. 199.
105. J. E. B. Randles, Trans Farraday Soc., 44, 327, 1948.
106. A. Sevcik, Coll Czechslov. Chem. Commun., 13, 349, 1948.
107. W. Kemula, Z. Kublik, Anal. Chim. Acta, 18, 104, 1958.
108. W. Kemula, Z. Kublik, Rozniki Chem., 32, 941, 1958.
109. J. W. Ross, R. D. DeMars, I. Shain, Anal. Chem., 12, 1768, 1956.
110. R. P. Frankenthal, R. P. Shain, J. Am. Chem. Soc., 78, 2969, 1956.
111. R. N. Adams, Anal. Chem., 30, 1578, 1958.
112. C. Olson, R. N. Adams, Anal. Chim. Acta, 22, 582, 1960.

113. C. Olson, H. Y. Lee, R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., 2, 396, 1961.
114. Z. Galus, R. N. Adams, J. Phys, Chem., 67, 862, 1963.
115. Z. Galus, R. N. Adams, J. Phys. Chem., 67, 667, 1963.
116. W. Kemula, Z. Kublik, Bull. Acad. Poln. Sci., cl. III, 6, 653, 1958.
117. W. Kemula, Z. Kublik, R. Cyranski, Roczniki Chem., 36, 1349, 1960.
118. R. P. Buck, L. P. Griffith, J. Electrochem. Soc., 109, 1005, 1962.
119. R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 36, 706, 1964.
120. R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 37, 178, 1965.
121. R. H. Wopshall, I. Shain, Anal. Chem., 39, 1514, 1967.
122. W. R. Heineman, T. Kinsinger, Current Separations, 12 (3), 15, 1993.
123. D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH Publishers, New York, 1993, cap. 2.
124. D. J. Curran, International Laboratory, jul/aug, 28, 1981.
125. J. C. Schaar, D. E. Smith, J. Electroanal. Chem., 100, 145, 1979.
126. D. R. Canterford, Photographic Sci, Eng., 20, 280, 1976.
127. G. Bahn, G. Kainz, Mikrochim. Acta, II, 467, 1979.
128. M. D. Booth, B. Fleet, Talanta, 17, 491, 1970.
129. E. Ladanyi, K. Stalder, J. Electroanal. Chem., 99, 321, 1979.
130. Janet Osteryoung, K. Hasebe, Rev. Polalogr. (Japan), 22, 1, 1976.
131. R. A. Osteryoung, Janet Osteryoung, Phil. Trans. R. Lond., A302, 315 1981.
132. Janet Osteryoung, R. A. Osteryoung, American Laboratory, (july), B. 1972.
133. Janet Osteryoung, J. Chem. Educ., 60 (4), 296, 1983.
134. G. C. Barker, Congres on Analytical Chemistry in Industry, St. Andrews, June, 1957.
135. J. H. Christie, J. A. Turner, R. A. Osteryoung, in Analytical Chemistry, vol. 49, no. 13, 1977, p. 1899.
136. J. A. Turner, J. H. Christie, M. Vukovic, R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 49, 1904, 1977.
137. L. Ramaley, W. T. Tan, Canadian J. Chem., 59, 3326, 1981.
138. O'Cea, Janet Osteryoung, R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 53, 695, 1981.
139 Janet Osteryoung, R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 57 (1), 101A, 1985.
140. J. Krause, S. Mathew, L. Ramaley, Anal. Chem., 41 (11), 1369, 1969.
141. Z. Strojek, Janet Osteryoung, Anal. Chem., 53, 847, 1981.
142. L. Sin-rhu, F. Qiang-sheng, Anal. Chem., 54, 1362, 1982.
143. L. Ramales, J. Dazrel, W. T. Tan, Canadian J. Chem., 59, 3334, 1981.
144. G. E. Balley, T. M. Florence, J. Electroanal. Chem., 55, 23, 1974.
145. W. M. Peterson, R. V. Wong, Fundamentals of Stripping voltammetry. Application Note 5—6, EG& G. Princeton Applied Research Corp, Princeton N. Y.
146. J. Wang, *Stripping Analysis. Principles, Instrumentation and Applications*, VCH Publishers, Inc. Deerfield Beach, Florida, 1986.
147. Kh. Z. Brainina, E. Ya Neyman, *Solid Phase Reactions in Electroanalytical Chemistry*, Khimia, Moscow, 1982.
148. Kh. Z. Brainina, *Inverse Voltammetry of Solid Phases*, Khimia, Moscow, 1972.
149. Kh. Z. Brainina, *Stripping Voltammetry in Chemical Analysis*, Holsted, New York, 1974.
150. Kh. Z. Brainina, E. Ya. Neyman, *Electroanalytical Stripping Methods*, John Wiley & Sons, New York, p. 74, 1993.
151. B. Smart, E. E. Stewart, Environ. Sci. Technol., 19, 137, 1984.

152. J. Wang, *Instrumentation for Stripping Analysis in Analytical Instrumentation Handbook* (G. W. Ewing, editor), Marcel Dekker, New York, Basel, cap. 18, 1990.
153. T. M. Florence, Analyst, 11, 489, 1986.
154. A. Graneli, D. Jagrer, M. Josefson, Anal. Chem., 52, 2220, 1980.
155. K. Torrance, C. Gatford, Talanta, 32, 273, 1985.
156. J. Wang, D. B. Luo, P. A. M. Farias, J. S. Mahmoud, Anal. Chem., 57, 158, 1985.
157. U. Forsman, Anal. Chim. Acta, 146, 71, 1983.
158. Kh. Z. Brainina, Talanta, 18, 513, 1971.
159. T. M. Florence, J. Electroanal. Chem., 97, 219, 1979.
160. R. G. Ball, D .Z. Manning, Mennis, Anal. Chim., 32, 621, 1969.
161. I. Shain, S. Perone, Anal. Chem., 33, 325, 1961.
162. H. A. Laitinen, Z. F. Lin, Anal. Chem., 35, 1405, 1963.
163. G. Colovos, G. S. Wilsow, Mayers, Anal. Chem., 46, 1405, 1974.
164. G. Colovos, G' S. Wilson, J. L. Mayers, Anal. Chem., 46, 1051, 1974.
165. W. Kemula, Z. Kublik, J. Taraszewska, Microchem. J. Symp. Ser., 2.1962.
166. J. Perchard, M. Buvet, R. Molina, J. Electroanal. Chem. 14, 57, 1967.
167. R. C. Propst, Anal. Chem., 49, 1199, 1977.
168. G. Henze, P. Monks, G. Tolg, F. Umland, E. Wesseling, Z. Anal. Chem. 1, 1965.
169. S. B. Adeloju, A. M. Bond, H. C. Hughes, Anal, Chim. Acta, 148, 59, 1983.
170. S. B. Adeloju, A. M. Bond, M. H. Briggs, H. C. Highes, Anal. Chem., 53, 2076, 1983.
171. G. Jarzabec, Z. Kublik, Anal. Chim. Acta, 143, 121, 1982.
172. L. B. Dennis, J. L. Moyers, G. S. Wilson, Anal. Chem., 48, 1611, 1976.
173. T. A. Krapivkina, E. M. Raizenblat, Z. A. Kalambet, Zavodsk. Lab., 41 263, 1975.
174. R. L. Grier, R. W. Andrews, Anal. Chim. Acta, 124, 333, 1981.
175. W. Holak, Anal. Chem., 52, 2189, 1980.
176. G. Zenze, Microchim. Acta, 11, 343, 1981.
177. K. Shimuza, R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 53, 584, 1981.
178. A. Trojanek, F. Opekar, Anal. Chim. Acta, 126, 13, 1981.
179. J. A. Cox, J. A. Cheng, Anal. Lett., 7, 659, 1974.
180. R. Briewicz, Z. Kublik, Anal. Chim. Acta, 123, 201, 1981.
181. H. Berge, P. Z. Jeroschewski, Anal. Chem., 212, 278, 1965.
182. J. T. Stock, R. E. Larson, Anal. Chim. Acta, 138, 871, 1982.
183. M. R. Smith, J. G. Osteryoung, Anal. Chem., 49, 2310, 1977.
184. U. Forsman, J. Electroanal. Chem., 152, 241, 1983.
185. U. Forsman, Anal. Chim. Acta, 156, 43, 1984.
186. I. E. Davidson, W. F. Smith, Anal. Chim. Acta, 147, 53, 1983.
187. J. Wang, *Adsorptive Stripping Voltammetry*, Application Note A-7, EG& G. Princeton Applied Research Corp., Princeton, N. J.
188. V. Stara, M. Kapanica, Anal. Chim. Acta, 159, 105, 1994.
189. F. C. Anson, Acc. Chem. Res. 8, 400, 1975.
190. J. Wang, P. A. M. Farias, J. Electroanal. Chim. 182, 211, 1985.
191. J. Wang, B. A. Freiha, Anal. Chim., 56, 849, 1984.
192. C. F. Kolpin, H. S. Swafford, Anal. Chim., 50, 916, 1978.
193. R. Kalvoda, Anal. Chim. Anal. 138, 11, 1982.
194. A. Weber, M. Shah, Janet Osteryoung, Anal. Chim. Acta, 154, 105, 1983.
195. J. Jehring, W. Stolle, Collect. Czech. Chem. Commun, 33, 1670, 1968.
196. J. Wang, B. A. Freiha, Talanta, 30, 837, 1983.

197. A. P. Brown, F. C. Anson, Anal. Chim., 49, 1589, 1977.
198. J. Wang, B. A. Freiha, Anal. Chim. Acta, 148, 79, 1983.
199. J. Wang, B. A. Freiha, Anal. Chim., 55, 1285, 1983.
200. C. M. G. Van Den Berg, Anal. Proc., 21, 359, 1984.
201. C. M. G. Van Den Berg, Mar. Chem., 15, 1, 1984.
202. P. Valenta, H. W. Nurnberg, P. Klahre, Bioelectrochem. Bioenerg., 1, 487, 1974.
203. P. Valenta, H. W. Nurnberg, Biophys. Struc. Mech., I, 17, 1984.
204. J. A. Plambeck, J. W. Lown, J. Electrochem. Soc, 131, 2256, 1984.
205. R. Kalvoda, Anal. Chim. Acta, 162, 197, 1984.
206. N. K. Lam, M. Kapanica, Anal. Chim. Acta, 161, 315, 1984.
207. C. M. G. Van Der Berg, Z. Q. Huang, Anal. Chem., 56, 2383, 1984.
208. C. M. G. Van Der Berg, Z. Q. Huang, J. Electroanal. Chem., 177, 269, 1984.
209. R. Brdicka, Collect. Czech. Chem. Commun., 5, 112, 1933.
210. R. Brdicka, Collect. Czech. Chem. Commun., 5, 148, 1933.
211. F. G. Bănică, Talanta, 32, 1145, 1985.
212. J. M. Lopez Fonseca, D. Fojon, Anal. Chim. Acat, 230, 97, 1990.
213. J. M. Lopez, D. Fojon, Anal. Lett. 25, 1095, 1992.
214. F. G. Banica, J. C. Moreira, A. G. Fogg, Analyst, 119, 309, 1994.
215. A. G. Fogg, Analytical Proceedings, 31, 313, 1994.
215. A. G. Fogg, Analytical Proceedings, 31, 313, 1994.
216. C. M. G. Van Der Berg, Anal. Chim. Acta, 250, 265, 1990.
217. R. Kalovdd, M. Kaparika, Purre Appl. Chem., 61, 97, 1989.
218. C. M. G. Van Der Berg, Anal. Chim. Acta, 250, 265, 1991.
219. M. G. Pareli A. Vaulgaropaulos, Electroana. Chem., 5, 355, 1993.
220. A. G. Fogg, Anal. Proc., 31, 313, 1994.
221. A. G. Fogg, Anal. Proc., 32, 433, 1995.
222. D. Jagner, A. Graneli, Anal. Chim. Acta, 83, 18, 1976.
223. J. M. Estela, C. Tomas, A. Caldera, V. Cerda, Crit. Rev. Anal. Chem., 25, 91, 1995.
224. *** *Stripping Potentiometry. Introduction to the Techniques and the Trace Lab. Trace Element Laboratory*, BU1102, Radiometer Copenhagen.
225. D. Jagner, K. Aren, Anal. Chim. Acat, 120, 375, 1987.
226. J. H. Aldssadt, H. D. Deward, Anal. Chem., 65, 922, 1993.
227. L. Renman, D. Jagner, R. Berglund, Anal. Chim. Acta., 267, 165, 1992.
228. J. Mortensen, E. Ouzrel, H. Skay, I. Kryger, Anal. Chim. Acta, 112, 297, 1979.
229. I. Kryger, Anal. Chim. Acta, 120, 19, 1980.
230. Zre, C. O. Huber, Anal. Chim. Acta, 263, 63, 1992.
231. W. Jin, J. Wang, Anal. Chim. Acta, 252, 59, 1991.
232. A. Caldera, J. M. Estela, V. J. Cerda, J. Electroanal. Chem. 288, 99, 1990.
233. J. K. Christensen, L. Kryger, Anal. Chim. Acta, 118, 53, 1980.
234. M. Froning, C. Mohl, Fresenius Z. Anal. Chem., 345, 233, 1993.
235. C. H. Labar, Electrochim. Acta, 38, 807, 1993.
236. N. Sailasuta, F. C. Ansen, H. B. Gray, J. Amer. Soc., 101, 455, 1979.
237. E. E. Bancroft, H. N. Blount, F. M. Hawikridge, Biochem. Biophis. Res. Commun., 101, 1331, 1981.
238. L. J. Owens, G. Dryhurst, J. Electroanal. Chem. 80, 171, 1977.
239. T. Watanabe, K. Honda, J. Amer. Chem. Soc., 106, 370, 1980.
240. J. S. Mayausky, R. L. McCreery, Anal. Chim., 55, 308, 1983.

241. G. Chauquis, V. D. Parker, in *Organic Electrochemistry*, M. M. Baizer (ed), Marcel Dekker, Inc., New York, 1973, Cap. 2.
242. V. G. Levich, *Physochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, N. J. 1962.
243. F. Opekar, P. Beran, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 69, 1, 1976.
244. Z. Zembura, M. Bierowski, Wiodomasci Chem., 16, 497, 1962; 18, 215,1964
245. M. Daguenet, F. Souanouk, J. Chim. Phys. Phy. — Chim. Biol., 67, 1956, 1970.
246. T. R. Beck, Electrochim. Acta, 18, 807, 1973.
247. M. Enyo, T. Yokoyama, Electrochim. Acta., 15, 183, 1980.
248. A. Etiene, Electrochim. Acta, 17, 363, 1972.
249. L. Muller, Z. Chem., 13, 456, 1973.
250. R. Sohr, L. Muller, R. Landsberg, J. Electroanal. Chim., 50, 55, 1974.
251. R. Wetzel, L. Muller, J. Electroanal. Chem., 49, 265, 1974.
252. A. J. Arvia, J. C. Bazan, J. S. W. Carrozza, Electrochim. Acta, 13, 81, 1968.
253. A. J. Arvia, J. C. Bazan, J. S. W. Carrozza, Electrochim. Acta, 11, 881, 1966.
254. A. J. Arvia, A. J. Calandra, M. E. Martins, Electrochim. Acta, 17, 741, 1972.
255. A. J. Arvia, J. S. W. Carrozza, H. A. Carrera, Electrochim. Acta, 16, 79, 1975.
256. A. J. Arvia, S. L. Marchiano, J. Podesta, Electrochim. Acta, 12, 259, 1967.
257. J. C. Bazan, A. J. Arvia, Electrochim. Acta, 10, 1025, 1965.
258. F. Lohman, Wehl, Ber. Bunsenges, 71, 493, 1967.
259. S. Minc, J. Sobokowski, K. Kyowska, Roczn. Chem., 40, 1575, 1966.
260. V. N. Boronenkov, O. A. Esin, P. M Shurigin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 151, 872, 1963.
261. V. N. Boronenkov, O. A. Esin, P. M. Shurigin, Elektrokhimia, 38, 1148, 1964.
262. J. Koutecky, C. G. Levich, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 117, 445, 1957.
263. W. Vielstich, Z. Anal. Chem., 173, 84. 1960.
264. W. Vielstich, D. John, Z. Electrochem., 64, 43, 219, 1960.
265. U. S. Milyavskii, Elektrokhimiya, 10, 449, 1974.
266. D. R. Olander, Ind. Eng. Chem. Fundam., 6, 178, 1967.
267. W. Geissler, R. Nitzche, R. Landsberg, Electrochim. Acta, 11, 391, 1966.
268. J. Kuta, E. Yeager, J. Electroanal. Chim., 46, 233, 1973.
269. D. Moller, K. H. Heckner, J. Electroanal. Chem., 38, 337, 1972.
270. D. G. Gray, J. A. Harrison, J. Electroanal. Chem., 24, 187, 1970.
271. A. N. Frumkin, L. N. Nekrasov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 126, 115, 1959.
272. Yu. B. Ivanov, V. G. Levich, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 121, 503, 1958.
273. S. Bruckenstein, G. A. Feldman, J. Electroanal. Chem., 9, 395, 1965.
274. W. J. Albery, S. Bruckenstein, Trans. Faraday Soc., 62, 1920, 1966.
275. J. Jack, B. Cavalier, D. Block, Electrochim. Acta, 13, 1119, 1968.
276. P. Jandik, P. R. Haddad, P. E. Sturrock, CRC. Crit. Rev. Anal. Chem., 20(1), 1, 1988.

Capitolul 3

ASPECTE PRACTICE PRIVIND REALIZAREA EXPERIMENTULUI ELECTROCHIMIC

3.1. NECESITATEA ALEGERII TEHNICILOR POLAROGRAFICE ȘI/SAU VOLTAMETRICE

3.1.1. Aspecte generale

Tehnicile voltametrice, în interpretarea actuală a noțiunii, reprezintă denumirea comună a mai multor tehnici electrochimice care studiază compoziția și proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor și topiturilor, prin înregistrarea și interpretarea curbelor intensitate-potențial (voltamograme). În practică se realizează prin aplicarea unei diferențe de potențial (tensiune) între doi electrozi (electrodul de lucru și electrodul auxiliar — contraelectrodul), potențial care este controlat în raport cu un electrod de referință potrivit ales. Astfel, o specie elementară care poate fi redusă sau oxidată prin aplicarea unui potențial, ε_{apl}, electrodului de lucru produce un curent a cărui intensitate crește proporțional cu concentrația sa. Când ε_{apl} este modificat sistematic (rampă, treaptă, tren de impulsuri etc.) și se înregistrează intensitatea curentului, măsurat în funcție de acest potențial, semnalul de ieșire obținut este denumit voltamogramă (polarogramă — atunci când electrodul de lucru este un electrod picător de mercur). Soluția supusă măsurării voltametrice poate fi liniștită (staționară), agitată sau aflată în curgere continuă, iar electrodul de lucru poate fi staționar, rotitor sau cu suprafață continuu reînnoibilă.

Așa cum s-a precizat anterior polarografia este o tehnică voltametrică care, în forma ei clasică elaborată de către Jaroslaw Heyrowsky în anul 1928, a fost preconizată ca un studiu al fenomenelor care au loc la suprafața unui electrod picător de mercur, în soluții neagitate, sub acțiunea unui potențial uniform variabil.

Tehnicile polarografice și voltametrice sunt considerate ca tehnici dinamice, deoarece în cadrul acestora apar procese electrochimice la electrozi sub acțiunea potențialului electric controlat aplicat acestora și, ca urmare, celula polarografică sau voltametrică va fi străbătută de un curent electric. În cadrul acestor tehnici se poate lucra cu celule electrochimice cu doi electrozi (un electrod de lucru ușor polarizabil, la suprafața căruia se produc

reacțiile electrochimice și un electrod cu potențial constant denumit electrod de referință), cât și celule cu trei electrozi (electrodul indicator, contraelectrodul și electrodul de referință) (v. fig. 1.3., 1.4. și 1.5.).

Avantajele tehnicilor polarografice și voltametrice decurg din: ușurința realizării determinărilor polarografice și voltametrice; abilitatea lor pentru punerea în evidență și a determinării cantitative de specii electroactive; posibilitatea de elucidare a unor mecanisme de reacție și din formularea unor mecanisme sintetice; stabilirea compoziției unor complecși și din înțelegerea termodinamicii și cineticii formării lor. Mai mult, aceste tehnici sunt rapide, de încredere, convenabile, nedistructive și permit analiza multicomponenților, inc usiv a componenților insolubili în apă [1].

În conformitate cu cele afirmate de către Fogg [2], răspunsul la întrebarea „Voltametria poate fi considerată o tehnică de valoare?", răspunsul este „da" pentru determinarea medicamentelor și a metaboliților acestora în materiale biologice. Vire și Patriarche [2] comentează: „... dintre toate tehnicile analitice moderne, aplicarea polarografiei impulsionale diferențiale în știința farmaceutică este bine justificată din cauza preciziei și a sensibilității și se utilizează pentru investigarea rapidă a unor medii complexe" și respectivii autori concluzionează: „pe bună dreptate se crede că această tehnică va fi aplicată tot mai mult în viitor la analiza moleculelor de interes farmaceutic și biologic".

Utilizarea tehnicilor electrochimice pentru determinarea compușilor de interes biologic este într-o continuă creștere. Sensibilitatea inerentă și selectivitatea înaltă a acestor tehnici permit determinări foarte simple pe diferite tipuri de probe biologice, atât a compușilor majoritari, cât și a celor prezenți ca urme.

3.1.2. **Specii chimice și biochimice electroactive**

În general, se poate sublinia că moleculele organice cu semnificație biologică, care pot fi studiate și determinate pe cale electrochimică, pot fi clasificate astfel [3, 4]:

— molecule capabile să se reducă pe suprafața unui electrod sub acțiunea unui potențial controlat. Acestea sunt urmărite în principal pe electrodul picător de mercur, deși au fost utilizați și alți electrozi indicatori solizi, cum ar fi electrodul din cărbune sticlos. Asemenea compuși de importanță biologică pot fi: purinele, pirimidinele, nucleotidele, polinucleotidele și acizii nucleici, pteridinele, izoaloxazinele, flavinele, porfirinele, citocromii, compușii organometalici etc;

— molecule capabile să sufere procese de oxidare pe electrodul picător de mercur și pe alți electrozi indicatori asemenea celor din platină, aur sau cărbune sticlos. Exemple de asemenea compuși sunt: fenolii, aminele aromatice și unii compuși heterociclic;

— molecule care nu prezintă proprietățile enumerate, dar pot fi determinate în urma adsorbției lor pe electrodul picător de mercur dând naștere la unde tensametrice;

— molecule care dau naștere la unde catalitice în prezența unor metale ca Ni și Co. Drept exemple pot fi enumerați compuși organici heterociclici cu azot, în soluții acide netamponate și unele molecule pro-

duse natural, asemenea cistinei, cisteinei, glutationului și unor proteine care prezintă unde catalitice în prezența unor ioni metalici;

— molecule inactive electrochimic care sunt determinate pe cale electrochimică ca urmare a transformării acestora în specii electroactive.

Studiul electrochimic și posibilitatea determinării polarografice și voltametrice, în general, a unei substanțe organice și, în particular, a unei molecule de importanță biologică, presupune existența unei grupări funcționale reductibile sau oxidabile, adică existența unei așa zise „grupări polarografice active". Determinările polarografice în care are loc o oxidare a substanței electrochimic active sunt relativ rare datorită începerii oxidării mercurului din electrodul picător de mercur, la potențiale mai anodice decât +0,30 — +0,40 V vs. ESC. Cu toate acestea, există o serie de grupări funcționale active polarografic și voltametric care conduc la obținerea unor semnale anodice (de oxidare), ca de exemplu: aminele, fenolii, $\equiv P-O-$, iar următoarele grupări funcționale formează compuși cu mercurul și prezintă unde anodice:

$$-NH-CO-NH\,;\quad -NH-CS-NH-\,;\quad -CS-NH-R\,;\quad -SH\,;$$

$$-NH-NH_2\,;\quad -NH\diagup\!\!\diagdown^{R}_{R}\,;\quad R_2H-CH\diagup\!\!\diagdown^{S}_{S}$$

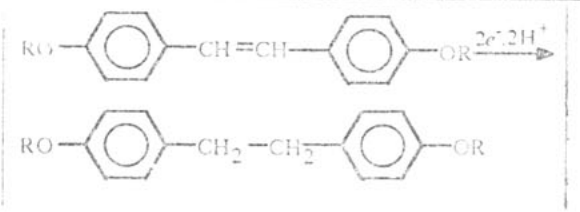
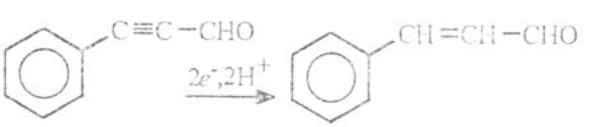
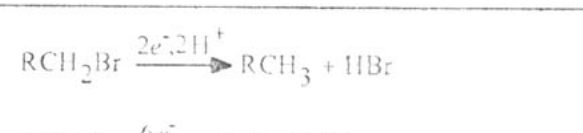
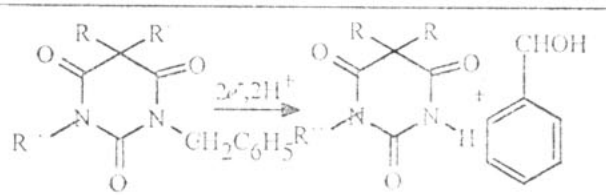
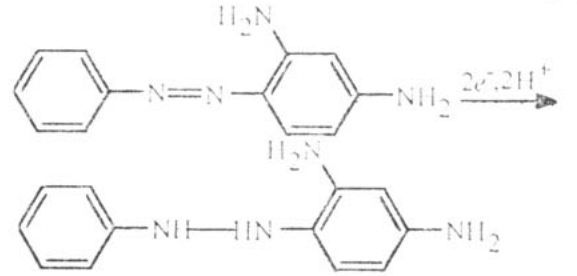
Cele mai numeroase studii electrochimice și determinări polarografice și voltametrice au la bază reacțiile de reducere realizate pe diferite tipuri de electrozi. În tabelul 3.1. sunt prezentate grupările active polarografic prezente în structura moleculelor compușilor organici, capabile să dea reacții de reducere importante în studiul și determinarea moleculelor de interes biologic.

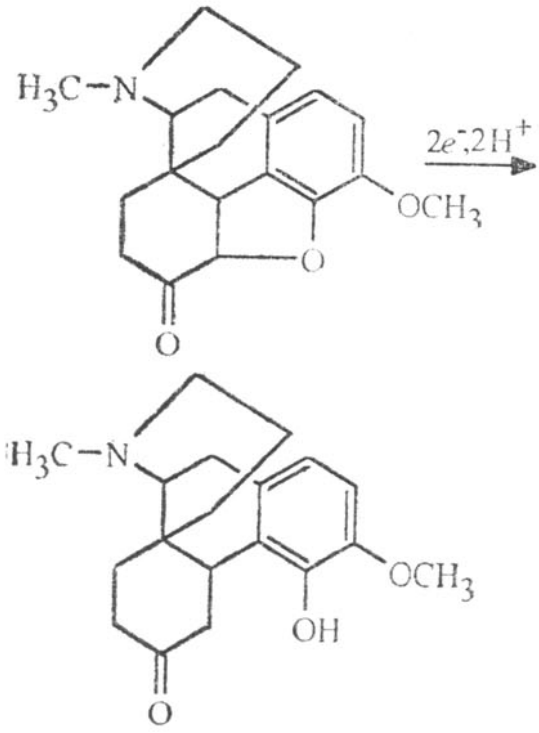
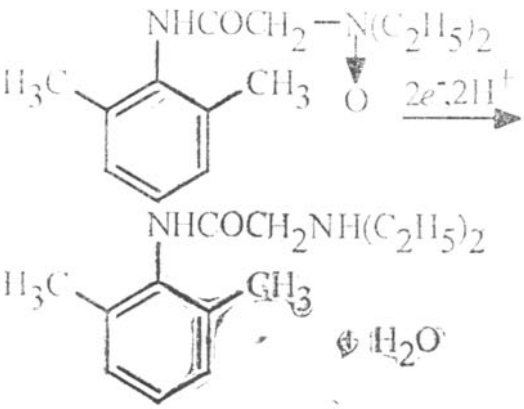
Utilizarea tehnicilor polarografice și voltametrice în studiul reacțiilor electrochimice ale compușilor organici necesită, în primul rând alegerea corectă a solventului care, de cele mai multe ori trebuie să fie un solvent neapos polar de tipul: alcool (C_1, C_2), dioxan, dimetilformamidă (DMF), acetonitril, dimetilsulfoxid (DMSO). Electrolitul indiferent ales trebuie să fie ușor solubil în acești solvenți neapoși, condiție îndeplinită de sărurile cuaternare de amoniu, în special percloratul de tetrabutil amoniu (PTBA).

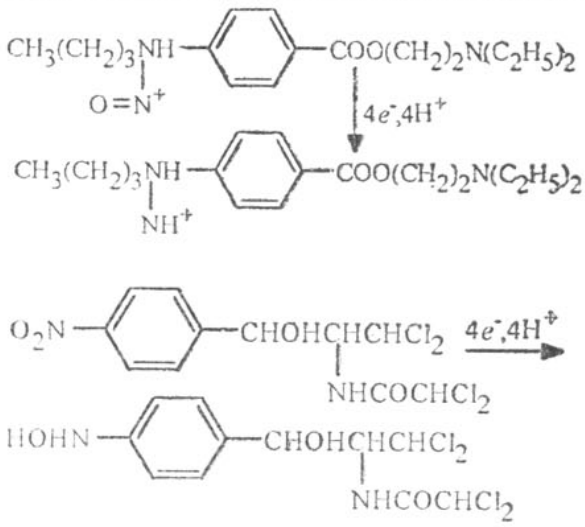
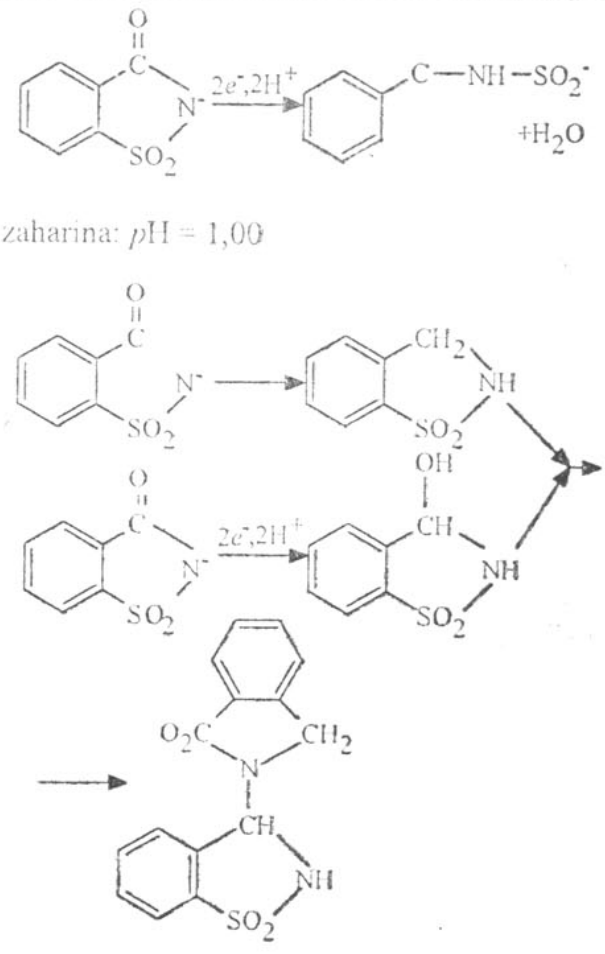
De obicei, reducerea compușilor organici, așa cum reiese din tabelul 3.1., este însoțită de transferul ionilor de hidroniu, lucru care face necesar ca mediul să conțină acizi tari și slabi sau medii tamponate.

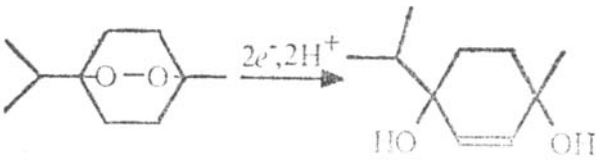
Deși există relativ multe grupări organice reductibile, totuși puține substanțe organice se reduc reversibil pe suprafața electrodului picător de mercur, acestea fiind în principal chinonele și combinațiile azo-aromatice. La numeroase reduceri, etapa primară a reacției brute de electrod este reversibilă, dar apoi ii urmează o etapă ireversibilă. Din punct de vedere analitic este important ca pentru reacția ireversibilă potențialul de semiundă să nu fie proporțional cu entalpia liberă, ci cu energia de activare a reacției. Astfel, aceasta va depinde mai mult de condițiile experimentale decât în cazul reacțiilor reversibile. La apariția unei adsorbții specifice pe electrodul picător de mercur, potențialul de semiundă poate depinde mult de concentrația speciei electroactive. Undele ireversibile sunt mai puțin abrupte decât cele reversibile, adică în polarografia impulsională diferențială picurile sunt mai largi, astfel încât rezolvarea a două unde, respectiv picuri vecine este mai dificilă.

Grupări polarografic active, capabile să dea reacții de reducere, prezente în structura unor compuși de importanță biologică [1—5]

Gruparea electro-reductibilă	Reacția	Observații
1	2	3
A. Legătura carbon-carbon		
1. Dubla legătură		
2. Tripla legătură		este reductibilă numai dacă este conjugată la un inel aromatic
B. Legătura carbon-halogen		
		legătura este ruptă; compușii polihalogenați dau unde sau picuri bine definite
C. Legătura carbon-azot		
1. Legătura simplă		ruperea reductivă se produce la potențiale foarte negative
2. Legătura dublă		saturarea legăturii urmată de rupere, ultimul proces se produce când gruparea este conjugată la o onă aromatică cu substituenți activi

1	2	3
D. Legătura carbon-oxigen		
1. Legătura simplă		
2. Legătura dublă	soluție acidă ArCO-Alk ⟶ ArCHOH-Alk	compușii carbonilici conjugați se reduc la potențiale mai puțin negative și mai utile analitic decât cele neconjugate, zaharidele sunt reduse în procese controlate cinetic
E. Legătura azot-oxigen		
1. Legătura simplă		procesul de reducere este dependent de starea de oxidare; oximele alifatice dau picuri slabe în dpp; N-oxizii alifatici sunt reduși la potențiale relativ negative; hidroxilaminele se reduc doar în stare protonată; nitrozoderivații dau picuri la potențiale puțin negative

1	2	3
2 Legătura dublă		nitroderivaţii aromatici se pot reduce în etape care implică transferul a $2e^-$, $4e^-$ sau $6e^-$, depinzând de substituenţi; nitroderivaţii alifatici sunt reduşi în etape de $4e^-$ la hidroxilamină
F. Legătura carbon-sulf		
1 Legătura simplă		reducerea zaharinei este dependentă puternic de *p*H, astfel încât trebuie lucrat în mediu tamponat se produce reducerea într-o singură etapă care implică transferul a $2e^-$.

1	2	3
G. Legătura sulf-sulf		
	$HOOCCHCH_2SSCH_2CHCOOH \xrightarrow{2e^-,2H^+} 2\,HSCH_2CHCOOH$ (cu NH_2 la fiecare)	sunt reduse la potențiale relativ pozitive și analiza lor polarografică nu ridică probleme
H. Legătura oxigen-oxigen		
		
I. Legătura sulf-oxigen		
	* mecanismul acestei reacții depinde de numărul de oxidare al sulfului * sulfoxizii aromatici dau picuri de $2e^-$ bine definite	

Dintre substanțele organice care se reduc ireversibil pe electrodul picător de mercur pot fi amintite în primul rând cele care conțin numai legături simple. Astfel, legătura simplă C—C, în general, nu se reduce pe electrodul picător de mercur. Cu unele excepții, legătura simplă C—N este scindată reductiv doar în medii care conțin drept electrolit indiferent săruri cuaternare de alchil sau fenilamoniu. Reducerea lor are loc la potențiale foarte negative și de aceea aceste substanțe sunt adecvate ca electrolit indiferent pentru substanțele greu reductibile. De asemenea, reducerea legăturii C — O este posibilă doar în anumite cazuri pe electrodul picător de mercur.

Legătura C—S este o grupare electrochimic activă la o serie de compuși ca cefamandolul și zaharina. În schimb, mai ușor se reduc compușii halogenați ; ușurința în reducere crește în ordinea : Cl, Br, I. La dihalogenurile vicinale sau la polihalogenurile geminale reducerea are loc fără consum de protoni ; prin eliminarea unui al doilea atom de halogen se formează o legătură dublă. Exemple tipice pentru astfel de comportări polarografice pot fi amintite : tiroxina, liotiroxina, acidul triclorbenzoic și pentaclorofenolul.

Relativ ușor, adică la potențiale în jur de —1,0 V vs. ECS, se reduc N-nitrozaminele. Transformarea simplă și cantitativă a aminelor secundare în N-nitrozamine și reducerea ulterioară a acestora deschide calea transformării prin derivatizare a aminelor, inițial inactive polarografic, într-un compus accesibil analizei pe cale polarografică.

N-oxizii pot apărea la transformarea biologică a aminelor terțiare. Pe electrodul picător de mercur pot fi reduși, în mediu acid, la aminele corespunzătoare. Potențialul de reducere al acestor compuși este dependent puternic de adsorbția acestor substanțe caracterizate de un moment de dipol mare.

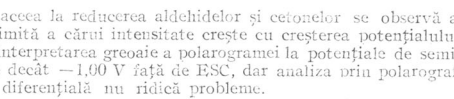
Cel mai mare număr de substanțe organice și deci de molecule cu interes biologic, ce pot fi studiate și determinate polarografic și voltametric, se caracterizează prin prezența dublei legături reductibile. Mai ales prezența dublei legături C=N, C=O sau a unei grupe nitro determină, fără excepție, reductibilitatea pe electrodul picător de mercur. Legăturile C=C izolate nu sunt reduse pe electrodul picător de mercur în domeniul obișnuit de potențiale; dacă legătura dublă este însă conjugată, atunci se obține o undă de reducere bine definită. Același lucru este valabil și pentru legătura triplă C≡C.

Dintre hidrocarburile aromatice, benzenul nu se reduce, iar naftalina prezintă o undă de reducere a cărei înălțime indică un consum de $2e^-$ per moleculă. La hidrocarburile aromatice polinucleare se obțin mai multe unde de reducere.

Legăturile C=N izolate sunt reduse în domeniul de potențiale −1,00 V la −1,50 V; conjugarea deplasează potențialul de semiundă spre valori mai pozitive. Legătura C=N din heterocicluri (piridine, pirimidine, purine, coline, chinoxazoline, izoaloxazine, acridine și alți compuși asemănători) este redusă pe electrodul picător de mercur și constituie baza unor determinări polarografice pe preparate farmaceutice corespunzătoare (derivați ai acidului nicotinic, ADN, citozina, alopurine etc.).

Gruparea nitro este redusă, în general, într-o primă etapă de $4e^-$, căreia îi urmează o etapă de $2e^-$. În scopuri analitice se utilizează, de obicei, prima undă, înălțimea și forma ei bine definită permițând determinarea unor cantități foarte mici de substanță.

Reducerea grupării carbonil pe electrodul picător de mercur nu este mereu unitară. În funcție de solvent, de pH, de potențialul aplicat electrodului și de concentrația speciei electroactive, se pot forma produși diferiți. Prima etapă constă mereu în preluarea unui e^- cu formare de carbonil, fie formează un dimer, ori reacționează cu materialul electrodic:



De aceea la reducerea aldehidelor și cetonelor se observă adesea un curent limită a cărui intensitate crește cu creșterea potențialului, ceea ce duce la interpretarea greoaie a polarogramei la potențiale de semiundă mai negative decât −1,00 V față de ESC, dar analiza prin polarografie impulsională diferențială nu ridică probleme.

Nu poate fi dată însă nici o regulă simplă pentru a prezice dacă un compus organic poate fi sau nu activ polarografic într-un anumit domeniu de potențiale dat, deoarece reactivitatea sa nu depinde doar de felul legăturii rupte sau formate pe durata procesului de electrod, ci și de scheletul implicat și de mediul înconjurător legăturii implicate. De obicei, majori-

tatea compușilor organici, purtând o anumită grupare funcțională se comportă în mare măsură, în același mod (de exemplu, nitrobenzenul, nitronaftalina sau nitrofenolul, indiferent dacă sunt nesubstituiți sau dacă prezintă substituenți ca metil, metoxi, grupări carbonil sau atomi de halogen), dar unii compuși diferă în comportarea lor electrochimică (de exemplu, *o*- și *p*-nitroanilina, nitrofenolii și *p*-nitrobenzenul), aceștia prezentând mecanisme de reducere diferite.

3.1.3. Informații obținute cu ajutorul tehnicilor electrochimice

3.1.3.1. *Limitele tehnicilor electrochimice*

Cele mai multe date experimentale în chimia organică au fost obținute prin metode în care transportul substanței electroactive către electrod este controlat numai de difuzie, prin urmare convecția a fost exclusă. Datorită acestui fapt, concentrația materialului inițial la electrod descrește, iar cea a produșilor de reacție crește. Asemenea metode în care factorii i, ε și t (timpul) joacă un rol important, sunt denumite nestaționare dacă substratul electroactiv la electrod este consumat pe durata electrolizei; concentrația sa este suplimentată prin difuzie. În conformitate cu forma electrodului, difuzia poate fi liniară, cilindrică sau sferică. Tehnicile în care intensitatea curentului electrolitic este măsurată ca o funcție de potențialul liniar variabil (ca funcție de timp), sunt denumite voltametrice. O dezvoltare specială a voltametriei la electrodul picător de mercur este polarografia clasică. Această tehnică a furnizat majoritatea datelor și ideilor pentru interpretarea proceselor de reducere. Definirea simplă a acestei tehnici ar reprezenta măsurarea intensității curentului la electrodul picător de mercur. Definiția IUPAC, bazată pe concepțiile școlii de la Praga, este oarecum diferită și limitează polarografia la metodele care utilizează electrozi lichizi a căror suprafață este reînnoită periodic și continuu [6]. Aceasta se referă în primă instanță la electrozii picători și curgători (jet) de mercur. În esență, chiar la electrodul disc rotitor soluția care este în contact, poate fi reînnoită constant și astfel îndeplinesc condițiile pentru polarografie (în ultimul caz totuși, electrodul nu este lichid). Transportul de masă, în acest caz, nu este controlat de difuzie.

Dacă componentele nefaradaice ale curentului măsurat sunt neglijate (în particular, curentul de încărcare sau capacitiv corespunzător încărcării stratului dublu electric care poate fi considerat ca un condensator) se poate explica comportarea în modul următor:

Curentul cauzat de tranziția electronilor între două faze, ca urmare între electrod și soluție (speciile electroactive care sunt prezente în soluție), rezultă din schimbul numărului total de electroni în componentul reactant. Asemenea curenți sunt specificați ca și curenți faradaici și sunt definiți prin relația:

$$i = zF \frac{dv}{dt}, \qquad (3-1)$$

unde z reprezintă numărul de electroni schimbați de o singură particulă atomică sau moleculă, $F = 96500$ C/mol; dv/dt — numărul de particule electroactive care ajung la suprafața electrodului în unitatea de timp; în general, transportul particulelor către electrod este compus din trei componente: difuzie, convecție și migrare. Transportul prin migrare, care este predominant dacă soluția nu conține electrolit indiferent și dacă particulele încărcate participă la reacția de electrod, este nedorit. Contribuția convecției este dată, de exemplu, de creșterea electrodului picător față de soluție sau de rotirea electrodului disc rotitor. Curenții de difuzie sunt controlați de viteza de difuzie a particulelor electroactive către electrod în masa soluției. Pentru un curent controlat de difuzie pur poate fi deci aplicată prima lege a lui Fick:

$$i = zFAD\left(\frac{C - C^s}{\sqrt{3/7\ \tau Dt}}\right). \tag{3-2}$$

Substituind $A = 0{,}85q^{2/3}t^{2/3}$ pentru aria suprafeței picăturii de mercur și $C^s = 0$, pentru curentul limită de difuzie, obținem așa-numita ecuație Ilkovic pentru intensitatea curentului instantaneu:

$$i = 0{,}732\ zFD^{1/2}q^{2/3}\tau^{1/6}C, \tag{3-3}$$

unde: τ este timpul de picurare, în secunde; q — debitul capilarei. Calculele ulterioare au introdus un factor care conține ($A = 3{,}97\ D^{1/2}t^{1/6}q^{-1/3}$) cu care trebuie înmulțită valoarea lui i_d. Semnul pozitiv sau negativ în această expresie depinde de situația în care specia inițială este prezentă în soluție sau în amalgam (ultimul caz probabil nu trebuie luat în considerare pentru compușii organici).

Spre deosebire de ecuația lui Ilkovic, care ca și ecuația (3—3) exprimă intensitatea curentului limită de difuzie al unei polarograme sigmoide, forma undei polarografice în cazul reversibil (în care este necesară atât reversibilitatea termodinamică, cât și stabilirea echilibrului), este dedusă din ecuația lui Nernst. Expresia finală este:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ \pm \frac{RT}{zF} \ln\left[\left(\frac{i}{i_d - i}\right)\sqrt{\frac{D_{\mathrm{Ox}}}{D_{\mathrm{Red}}}}\right], \tag{3-4}$$

unde ε° este potențialul redox standard, iar $+$ și $-$ sunt valabile pentru o undă catodică, respectiv anodică. Dacă în soluție sunt prezente atât forma redusă, cât și cea oxidată, este valabilă următoarea relație:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ \pm \frac{RT}{zF} \ln\left[\left(\frac{i - i_{da}}{i_{dc} - i}\right)\sqrt{\frac{D_{\mathrm{Ox}}}{D_{\mathrm{Red}}}}\right]. \tag{3-5}$$

Potențialul $\varepsilon_{1/2}$ la care $I = i_d/2$ poartă denumirea de potențial de semiundă și reprezintă o constantă caracteristică importantă a unei substanțe date, valoarea lui fiind adesea tabelată.

Figura 3.1. ilustrează cum o modificare a grupării electroactive afectează valoarea $\varepsilon_{1/2}$ în situația în care restul moleculei rămâne același. Presupunând $D_{\mathrm{Ox}} = D_{\mathrm{Red}}$ se poate scrie $\varepsilon^\circ = \varepsilon_{1/2}$. Reacții de tipul:

$$\mathrm{Ox} \underset{k_{-e}}{\overset{k_{+e}}{\rightleftarrows}} \mathrm{Red}$$

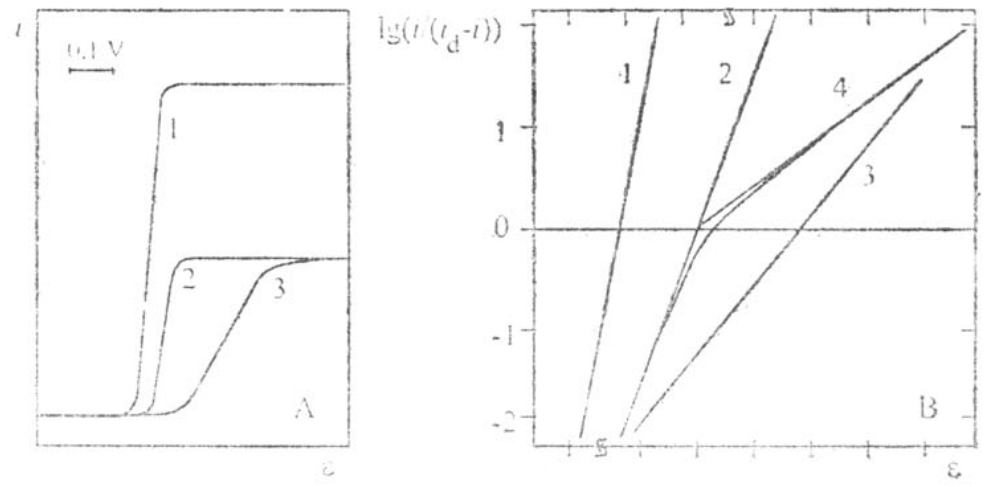


Fig. 3.1. A — Formele curbelor polarografice pentru: *1* — o reducere reversibilă de doi electroni; *2* — o reducere reversibilă de un singur electron; *3* — o reducere ireversibilă de un electron; B — Analizele logaritmice pentru curbele enumerate, $\lg [i/(i_d - i)] = f(\varepsilon)$. Reprezentările pentru *1, 2, 3* sunt liniare, dar diferă prin pantele lor. Curba *4* corespunde cazului așa numit cvasireversibil (ireversibilitate slabă); intersecția prelungirilor celor două porțiuni ale curbei conduc la $\varepsilon_{1/2}$ reversibil pentru o reacție dată.

în care spre deosebire de considerațiile de mai sus, constantele de viteză heterogenă ale transferului de la electrod nu sunt suficient de mari pentru a da curenți polarografici care să fie controlați de viteza transferului de electroni. Acest tip de reacție reprezintă reacțiile ireversibile. Pentru forma undei polarografice în cazul undei unei reduceri simple unidirecțională ($k_{-e} \ll k_{+e}$) s-a dedus o relație de forma:

$$\frac{i_{irev}}{i_{rev} - i_{irev}} = 0{,}887\, k_{+e} \sqrt{\frac{t}{D}} = 0{,}887\, k^{\circ} \sqrt{\frac{t}{D}}\, \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT}(\varepsilon - \varepsilon^{\circ})\right] \tag{3-7}$$

și pentru potențialul de semiundă corespunzător:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^{\circ} + \frac{2{,}303\, RT}{\alpha z F}\left(0{,}887\, k^{\circ} \sqrt{\frac{\tau}{D}}\right). \tag{3-8}$$

În această expresie k° este constanta standard de viteză heterogenă care corespunde vitezei la potențialul standard ε° și are dimensiunea $cm \cdot s^{-1}$; α — coeficientul transferului de sarcină, adimensional.

Când se compară unda polarografică în curent continuu reversibilă și ireversibilă, pentru un proces de reducere, se pot observa următoarele asemănări și diferențe:

— într-un proces ireversibil $\varepsilon_{1/2}$ diferă de ε° și este o funcție de tipul de picurare τ, iar undele anodică și catodică ale aceluiași proces redox au valori diferite pentru $\varepsilon_{1/2}$;

— unda polarografică corespunzătoare unui proces reversibil este mai abruptă decât cea corespunzătoare unui proces ireversibil;

— reprezentarea $\lg [i/(i_d - i)] = f(\varepsilon)$ nu dă valoarea corectă a lui z, adică a numărului de electroni implicați într-un proces ireversibil deoarece

include și coeficientul transferului de sarcină α, care trebuie să fie mai mic ca 1;

— valoarea limită mai mică a constantei de viteză heterogenă k^0 este 0,02 cm · s^{-1} pentru un proces reversibil care este controlat de difuzie (la valori mai mici procesul devine ireversibil). Această valoare numerică este valabilă numai pentru polarografia clasică, în timp ce pentru alte tehnici electrochimice pot fi întâlnite și alte valori mai mici ale lui k^0. În consecință, termenul de reversibilitate electrochimică, care are și semnificație cinetică, diferă în funcție de tehnica electrochimică aplicată.

— procesele ireversibile de electrod ale compușilor organici la care iau parte protonii nu pot fi analizate utilizând ecuația pentru un sistem reversibil:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{zF} \ln K_1 K_2 + \frac{RT}{zF} \ln ([H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2). \tag{3-9}$$

Această ecuație este valabilă pentru așa numita „schemă careu", în conformitate cu cele afirmate de către Jacq:

$$\begin{array}{ccccc} A & \rightleftarrows & A^- & \rightleftarrows & A^{2-} \\ \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow \\ AH^+ & \rightleftarrows & AH\cdot & \rightleftarrows & AH^- \\ \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow \\ AH_2^{2+} & \rightleftarrows & AH^{+}\cdot & \rightleftarrows & AH_2 \end{array} \tag{3-10}$$

Ecuația (3—9) poate fi simplificată corespunzător cu contribuția termenilor din paranteze (adică $[H^+]$, $K_1[H^+]$ sau K_1K_2). Reprezentarea grafică $\varepsilon_{1/2} = f(pH)$ este astfel compusă din trei porțiuni liniare cu pantele de 58, 29 și 0 mV · pH^{-1}. Punctele de intersecție ale acestor porțiuni liniare pot fi folosite pentru o determinare aproximativă a valorii lui pK corespunzătoare;

— spre deosebire de procesele reversibile de electrod, valorile $\varepsilon_{1/2}$ în procesele ireversibile pot depinde de concentrația electrolitului suport.

A doua tehnică electrochimică semnificativă care poate fi aplicată pentru obținerea de date referitoare la mecanismul proceselor de electrod al compușilor organici este voltametria cu electrod disc rotitor (RDE). RDE este, de obicei, plan cu o formă circulară a suprafeței, confecționat din material conductor (metal, cărbune etc.) montat într-un tub realizat dintr-un material izolator (teflon, sticlă etc.) și contact conductor către sistemul de măsură. Rotirea discului cauzează formarea unui strat de soluție care sub influența forței centrifuge capătă viteză unghiulară. Grosimea δ_0 a stratului care curge orizontal de-a lungul electrodului este descrisă de expresia:

$$\delta_0 = 3\left(\frac{\eta}{\omega}\right)^{1/2}, \tag{3-11}$$

unde: η este viscozitatea cinematică, în cm · s^{-1}; ω — viteza unghiulară a discului. Dacă apare curgere laminară la electrod, grosimea stratului de difuzie este descrisă de ecuația (3—12):

$$\delta = 1{,}61\, D^{1/2}\eta^{1/3}\omega^{-1/2}, \tag{3-12}$$

n care D este exprimat în $cm^{-2} \cdot s^{-1}$. Grosimea stratului de difuzie este mai mică decât $1 \cdot 10^{-3}$ cm, în timp ce $\delta_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ cm.

Intensitatea curentului pentru un proces de electrod care implică transferul $1e^-$, controlat simultan de transportul de masă și de transferul de sarcină este descrisă de ecuația (3—13):

$$i = \frac{FADC}{1{,}61D^{1/3}\eta^{1/6}\omega^{-1/2} + \frac{D}{k}} = \frac{FADC}{\delta + \frac{D}{k}}, \qquad (3-13)$$

în care: A este aria electrodului; C — concentrația constituentului electroactiv, în $mol \cdot L^{-1}$; k — constanta de viteză a transferului de sarcină:

$$k = k^0 \exp\left[-\frac{\alpha F(\varepsilon - \varepsilon^\circ)}{RT}\right]. \qquad (3-14)$$

Potențialul posedă o valoare atât de pozitivă, încât concentrația poate fi neglijată. Valorile relative ale lui δ și D/k reprezintă două cazuri extreme în care procesul determinant de viteză este fie transportul substanței electroactive, fie transportul de sarcină. Pentru valori mari ale lui k, termenul D/k poate fi ignorat. Expresia pentru intensitatea curentului limită va fi:

$$i_{lim} = 0{,}62\, FACD^{2/3}\eta^{-1/6}\omega^{1/2}. \qquad (3-15)$$

Pe de altă parte, dacă k este foarte mic, se obține ecuația:

$$i_{lim} = FAkC = FACk^\circ\left[-\frac{\alpha F(\varepsilon - \varepsilon^\circ)}{RT}\right]. \qquad (3-16)$$

În acest caz curentul este controlat de viteza transferului de sarcină.

Variația lui i în funcție de $\omega^{1/2}$ constituie un criteriu important pentru elucidarea procesului de electrod. La potențiale mici (la baza undei) intensitatea curentului este independentă de viteza unghiulară, ω. La potențiale mari (de exemplu, corespunzătoare curentului limită) doar transferul de masă controlează intensitatea curentului, întrucât este proporțional cu $\omega^{1/2}$. La potențiale intermediare, intensitatea curentului este controlată mai întâi de transferul de masă (valori mici ale lui $\omega^{1/2}$) și apoi de transferul de sarcină.

Într-un sistem rapid, fără reacții chimice cuplate, se obține o reprezentare liniară $I = f(\omega^{1/2})$, indiferent de potențialul de pe curba $i = f(\varepsilon)$, adică este independent de criteriul Levich. În plus față de calcularea coeficienților de difuzie sau a constantelor de viteză ale procesului de electrod, electrodul disc rotitor a fost utilizat pentru analiza detaliată a mecanismelor proceselor de electrod, în special în reacții de tipul ECE, unde prin modificarea vitezei de rotație, de exemplu, se poate exclude a doua etapă în transferul de electroni. Astfel, dependența $i_l/\omega^{1/2} = f(\omega^{1/2})$ de forma unei drepte orizontale, scoate în evidență că sistemul ori este rapid și reversibil, controlat de transferul de masă, ori reacțiile chimice sunt prea rapide. Oricum, dacă $i_l/\omega^{1/2} = f(\omega^{1/2})$ crește cu creșterea lui $\omega^{1/2}$, sistemul este prea lent sau este operativ un mecanism ECE.

Un alt rafinament al metodei îl constituie așa numitul electrod inel-disc rotitor (RRDE). În esență, el este compus din doi electrozi rotitori concentrici separați de un inel izolator; astfel, unul dintre electrozi are

forma unui inel, iar celălalt a unui disc circular. Prin intermediu bi potențiostat, acestor electrozi li se aplică două potențiale diferite. La suprafața electrodului speciile de investigat sunt supuse unor reacții consecutive, existând timp suficient disponibil pentru aceste reacții, înainte ca produșii să ajungă la electrodul inel la care este detectat produsul primar sau secundar, ultimul după o reacție chimică consecutivă.

Ca și în cazul precedent, utilitatea calitativă a acestor proceduri este probabil mult mai folositoare, întrucât permite detecția produșilor ce își au originea într-un proces consecutiv.

A treia tehnică electrochimică importantă în studiul mecanismelor de electrod este voltametria ciclică. În această tehnică potențialul este modificat continuu în direcție anodică sau catodică ; pe parcursul acestei modificări rezultă picuri anodice și catodice (corespunzătoare oxidării sau reducerii compusului analizat) pe curba $i = f(\varepsilon)$ la un electrod staționar. Pornind de la potențialul final atins în acest mod, polarizarea este repetată în sens invers, de obicei, înapoi la potențialul inițial. Pe parcursul acestui proces sunt urmărite picurile corespunzătoare procesului de electrod al produșilor primari (generați electrochimic) sau cele ale proceselor chimice ulterioare. Electrozii indicatori pot fi plani (din Pt, Au sau C), dar și discuri, suprafețe ale electrozilor din pastă de cărbune sau picături staționare de mercur. Când se lucrează cu un electrod plan, regimul este cel al unei difuzii plane semi-infinite, la electrozi filiformi este cazul difuziei cilindrice, în timp ce la picătura de mercur difuzia este sferică. La o durată scurtă a electrolizei această complicație poate fi simplificată la o difuzie aproape liniară. Dependența de timp a potențialului aplicat, $\varepsilon = f(t)$, de obicei are forma unui triunghi isoscel. Vitezele de modificare a potențialului (viteze de baleiaj) sunt în domeniul 0,5 V · min^{-1} — 500 V · s^{-1}. Valorile extreme sunt folosite rar, dar valorile medii dintre ele sunt foarte utile. De obicei, tehnica dă numai rezultate calitative, dar referitor la lucrul foarte simplu cu electrodul indicator, ea este foarte populară în cercetarea preliminară a sistemelor organice.

Din ecuația Randles-Sevcik :

$$i_p = kz^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2}, \qquad (3-17)$$

rezultă că expresia $i_p / v^{1/2}C = \text{const.}$, este valabilă numai pentru cazul unui proces simplu fără reacție ulterioară (de obicei se trasează reprezentarea $i_p / v^{1/2}C = f(v^{1/2})$). Într-un sistem reversibil (cu un transfer de sarcină rapid) procesul prezintă un pic anodic la oxidare cu un pic corespunzător la polarizarea inversă (reducere). Ambele picuri diferă printr-o valoare descrisă de ecuația :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_p^a - \varepsilon_p^c = 0{,}059 / z, \text{ Volți.} \qquad (3-18)$$

Lățimea picului este definită de relația (3—19) :

$$\varepsilon_p - \varepsilon_{1/2} = 0{,}059 / z, \text{ Volți.} \qquad (3-19)$$

Dacă nu urmează o reacție chimică, raportul înălțimilor picurilor corespunzătoare curentului catodic și anodic este aproximativ 1. Oricum, măsurarea este dificilă. Dacă transferul de electroni este lent, picul anodic și catodic sunt deplasate de-a lungul axei potențialelor ; cu cât constanta vitezei procesului de electrod este mai mică cu atât este mai mare separarea.

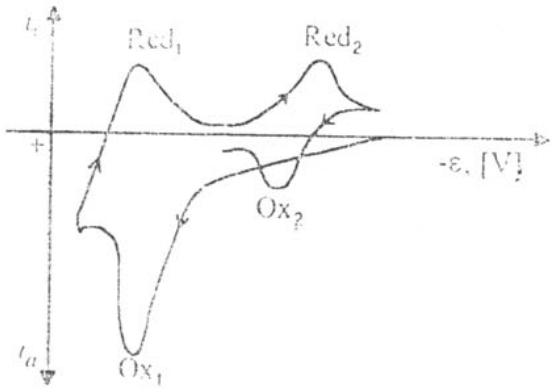


Fig. 3.2. Voltamograma ciclică pentru un proces reversibil $Red \rightarrow Ox + ze^-$ urmat de o reacție chimică $Ox \rightarrow Ox'$ în care rezultă un proces electroactiv.

Un exemplu practic al acestei tehnici este cazul în care un *educt* este oxidat la potențialul $(\varepsilon_p^{Ox})_1$ și speciile rezultate sunt reduse înapoi la $(\varepsilon_p^{Red})_1$. Acest proces este urmat de o reducere chimică cu formarea unei specii secundare, care este redusă la un potențial mai negativ $(\varepsilon_p^{Red})_2$; după schimbarea direcției de polarizare (către potențiale mai pozitive), produsul secundar este reoxidat la potențiale mai negative $(\varepsilon_p^{Ox})_2$. Când se ating potențiale mai pozitive, picul anodic la $(\varepsilon^{Ox}{}_p)_1$ apare din nou și în următorul ciclu de polarizare, iar întregul curs se repetă. Factorul decisiv de diagnostic în această tehnică este posibilitatea de modificare a vitezei și direcției de polarizare. Valabilitatea mecanismului:

$$\begin{aligned} Red_1 - e^- &\Leftrightarrow Ox_1 \\ Ox_1 &\xrightarrow{k} Ox_2 \\ Ox_2 + e^- &\Leftrightarrow Red \end{aligned} \qquad (3-20)$$

poate fi demonstrată modificând viteza de polarizare. La o polarizare foarte rapidă picul corespunzător lui Red_1 este crescut substanțial, iar picurile lui Red_2 și Ox_2 virtual dispar; pe de altă parte, la o investigare foarte lentă picul corespunzător lui Ox_1 rămâne pe voltamogramă, dar produsul de oxidare este transformat complet în Ox_2, astfel încât Red_1 dispare și doar picurile corespunzătoare lui Red_2 și Ox_2 pot fi observate în figura 3.2. Alte două tehnici care pot fi aplicate în studiul proceselor de electrod sunt cronopotențiometria și cronoamperometria [7].

Datele care dau cele mai valabile informații referitoare la mecanismul procesului de electrod se referă la numărul de electroni schimbați per moleculă sau particulă, z. Cea mai bună metodă pentru aflarea lui z într-o anumită reacție de electrod dată este coulometria, de obicei, la potențial controlat. Deducerea lui z trebuie efectuată în astfel de medii în care este asigurat un curent suficient de mare (durata electrolizei de la 10 la 100 min); mai mult, pe toată aria electrodului de lucru (de obicei un electrod cu suprafață mare) trebuie menținut un curent constant exact; electrodul de lucru, cel auxiliar și cel de referință trebuie să fie separați, dar rezistența totală trebuie să fie cât se poate de mică.

Măsurarea se bazează pe legea lui Faraday, adică, cantitatea de electricitate necesară transformării unui mol într-un proces de $1e^-$ este egală cu 96 500 C. În cazuri simple, intensitatea curentului scade pe parcursul electrolizei conform relației (3—21):

$$i = i_0 \exp(-pt), \qquad (3-21)$$

unde p este dat de ecuația (3—22):

$$p = \frac{DA}{\delta V}, \qquad (3—22)$$

i — intensitatea curentului electrolitic la momentul t; i_0 — intensitatea curentului electrolitic la momentul $t = 0$; A — aria suprafeței electrodului de lucru; δ — grosimea stratului de difuzie; V — volumul soluției. O eficiență mai mare a electrolizei poate fi obținută prin creșterea valorii lui p. O creștere a ariei de lucru a electrodului și o scădere a volumului duce la aceasta; grosimea δ scade cu creșterea concentrației eductului (produsului) și cu eficiența agitării soluției. Cea mai mică eficiență a fost obținută pentru agitarea magnetică, unde p a fost calculat a fi $1 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$, la agitare cu paletă este $2 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$, în agitare de tip ecran este $1 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$ și, în final, agitarea ultrasonică atinge $0{,}5 — 1 \cdot 10^{-1}\ s^{-1}$. Durata electrolizei (până la 99,9%) scade în aceste condiții de la 110 minute la 1—2,5 minute.

Modificarea valorii lui p ca o funcție de numărul de rotații pe minut a agitatorului este în jur de 2,5 ori valoarea inițială, dacă numărul rotațiilor crește de la 1 060 rotații/min de la 860 rotații/min.

Posibilitatea utilizării coulometriei pentru interpretarea proceselor de electrod este strâns legată de alegerea unui potențial adecvat care, pe de o parte, corespunde potențialului găsit pe unda polarografică sau pe cea voltametrică și, pe de altă parte, potențialului la care a fost efectuată electroliza preparativă. Oricum, aceste potențiale pot fi complet diferite și, de asemenea, și produșii pot fi diferiți. Aceasta indică de ce este necesar să se cunoască comportarea produsului final la diferite potențiale. Dacă potențialul de electroliză este ales pe baza curbei voltametrice există pericolul de a face o mare greșeală, deoarece procesul poate fi diferit dacă se fac experimentările în micro sau în macro. O comparație simplă poate fi făcută doar la procesele reversibile necomplicate, fără adsorbție; astfel, factorul decisiv pentru determinarea potențialului de lucru este rezultatul voltametric direct în celula coulometrică la un electrod dat cu arie mare sau, mai bine, în celula electropreparativă. Un astfel de electrod are o suprafață mult mai mare comparativ cu un electrod indicator electroanalitic, și această suprafață este doar imperfect reînnoită prin agitare, procesul având loc deci la o concentrație mai mare și pe o perioadă de timp substanțial mai mare. Aceasta permite să aibă loc atât reacțiile chimice paralele, cât și procesul de adsorbție, deci și influența sa asupra reacției în curs. Potențialul de semiundă pe curbele $i = f(\varepsilon)$ în polarografia clasică și cele obținute cu un electrod cu suprafață mare (de exemplu, baltă de mercur) pot diferi cu 200 mV sau chiar mai mult, așa cum se observă în figura 3.3. Mai mult, astfel de condiții diferite cauzează diferențe considerabile în formele undelor și a pantelor lor, în numărul de unde și raportul înălțimilor undelor. Se poate întâmpla să nu apară nici o undă pe voltamograma obținută cu electrodul cu suprafață mare, dar totuși reacția electrolitică are loc (probabil nu una directă, dar o reacție chimică cu produșii procesului de electrod, de exemplu H_2O, O_2 etc.)

În măsurările coulometrice, în plus față de înregistrarea curbelor $i = f(\varepsilon)$, de obicei în procese mai rapide, se urmărește continuu concentrația produsului final, de exemplu, prin înregistrarea polarogramei ca o funcție

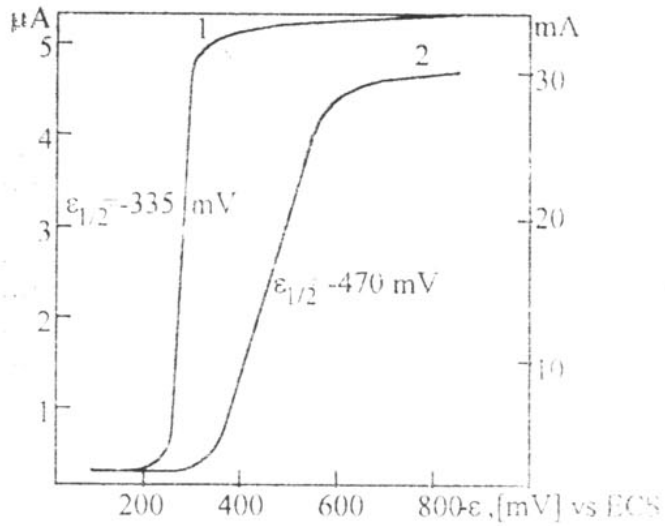


Fig. 3.3. Comparație între curbele $i = f(\varepsilon)$ ale monofenilhidrazonei acidului dihidroascorbic înregistrate cu electrodul picător de mercur (curba 1) și un electrod baltă de mercur (curba 2), $1 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} monofenilhidrazonă, tampon acetat 0,2 *M* la $pH = 4,5$; 0,93 *M* KCl; 10% (vol) dimetilacetamidă, $R = 35\ \Omega$.

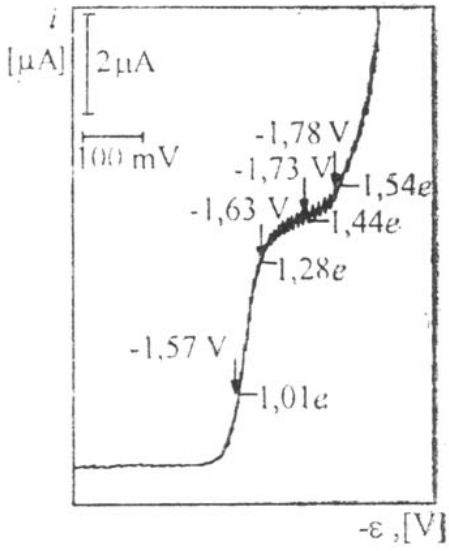


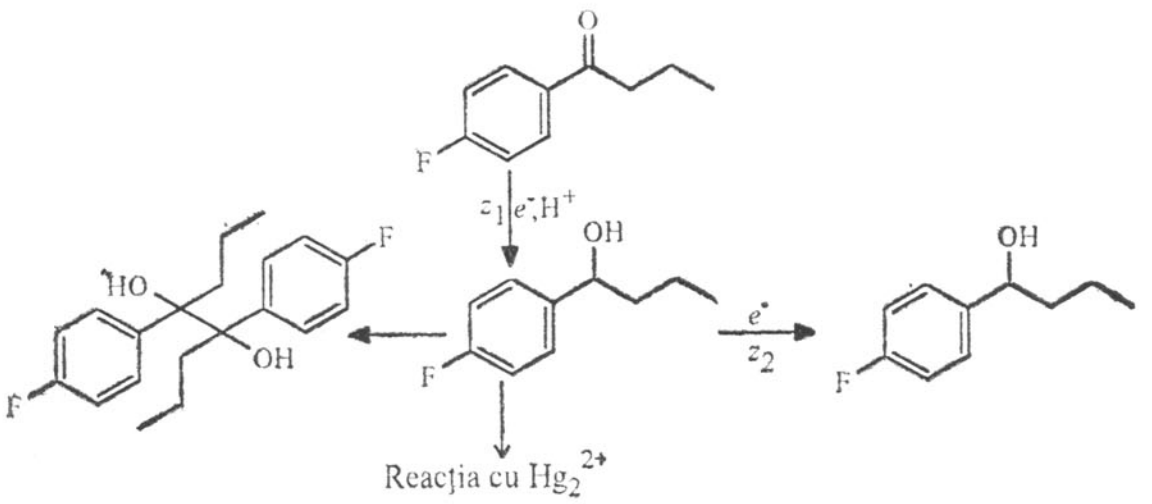
Fig. 3.4. Numărul de electroni, z_{exp} măsurat la potențial controlat la o baltă de mercur agitată. Curba polarografică de reducere înregistrată la un electrod picător de mercur: 4-fluorobutirofenonă, tampon fosfat 0,01 *M*, pH = 8,5 (20% vol. etanol); numerele din stânga: potențialul de reducere la balta de mercur; numerele din dreapta demonstrează valoarea z_{exp} obținute în acest mod [9].

de timp. Aceste concentrații sunt reprezentate în funcție de consumul de sarcină în coulombi. În cazuri simple fără reacții rapide consecutive sau paralele, s-a găsit că dependența $\lg i = f(t)$ este liniară, numărul electronilor transferați este un întreg și rezultatele nu depind de concentrația produsului final, de viteza de agitare sau de potențialul de lucru. Pe de altă parte, procesele sunt mai complicate. Meites [8] a elaborat un întreg sistem care face posibilă interpretarea unui mecanism însoțit, de exemplu, de procese catalitice prin reacțiile date de produsul final, sau a produșilor cu intermediari, însoțite de cazuri complicate de procese paralele, diferite mecanisme ECE etc.

Rolul modificărilor de potențial în electroliza preparativă și, în consecință, în coulometrie poate fi exemplificat (fig. 3.4) cu un caz al reducerii *p*-fluorobutirofenonei la un electrod de mercur, la pH = 8,5 (v. schema 3—23). La un potențial corespunzător bazei undei de reducere (−1,57 V vs. ECS) valoarea obținută este 1,101*e*; cu creșterea potențialului către valori mai negative, valoarea experimentală a lui *z* crește până atinge curentul limită (la ~ 1,78 V), când $z = 1,54e$. La celelalte cetone 4-fluoroalchil, această valoare atinge $z = 2$. Acest fapt poate fi interpretat astfel: cetonele sunt reduse mai întâi într-o etapă de $1e^-$ la un radical care poate fi protonat corespunzător *p*H-ului; acest intermediar primar dimerizează relativ rapid și ușor, dimerul rezultat nu este redus mai departe; o altă reacție consecutivă a radicalului (conform produșilor izolați) este formarea unui compus cu mercurul. Aceste reacții sunt în competiție cu acceptarea

unui al doilea electron cu formarea unui alcool secundar. Către potențiale negative crescătoare, acceptarea celui de al doilea electron este accelerată și valoarea lui z crește, de asemenea. La un potențial mai negativ, pentru curentul limită este valabilă următoarea relație:

$$z_{exp} = (z_1 + z_2) \approx 2. \qquad (3-24)$$



(3—23)

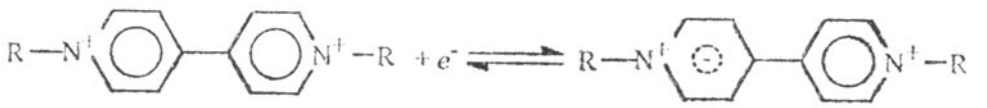
3.1.3.2. *Posibilități ale tehnicilor fizice neelectrochimice*

Pentru interpretarea proceselor de electrod pot fi folosite și tehnicile fizice neelectrochimice, în special cele spectrale. Acestea includ regiunile UV—VIZ și IR, cât și RMN, care sunt utilizate pentru identificarea produșilor de reacție. O astfel de aplicație, în general, nu este afectată în mod special de procedeele electrochimice care preced utilizarea lor (în particular, dacă produsul a fost izolat).

O excepție o constituie doar utilizarea unui aparat special adaptat [10], de exemplu, celule în flux unde nu este necesar să se ia probe ale soluției electrolizate și de a le transfera în cuve pentru măsurările spectrometrice; de obicei, un asemenea transfer va fi complicat de interferența generată de prezența oxigenului și a apei. Mai convenabilă este o combinare directă a metodelor electrochimice și spectrometrice. În astfel de aranjamente se înregistrează simultan atât date spectrale, cât și electrochimice în funcție de potențial pe parcursul generării (absorbția spectrală și intensitatea curentului electrochimic ca funcție de potențialul aplicat ε). În majoritatea acestor cazuri se folosesc electrozi fabricați din SnO_2 dopat sau din alte materiale speciale.

Cea mai frecventă combinație a unei metode spectrometrice cu generarea chimică, importantă în electrochimie, se folosește pentru verificarea existenței intermediarilor, radicalilor sau a produșilor primari prin intermediul spectrometriei de rezonanță electronică de spin (RES). Doar în formarea radicalilor foarte stabili ei sunt generați în celula electrolitică, închiși în absența oxigenului și transferați în cavitatea spectrometrului RES. Stabilitatea este adesea mărită substanțial când se măsoară la tem-

peraturi joase (de exemplu la −70°C). Acest lucru nu este necesar, de exemplu, pentru radicalii de albastru de metilviologen (coloraţia lor depinde de mediu, adică de solvent şi de electrolit) care rezultă dintr-o reducere reversibilă de $1e^-$ a dicationului metilviologen.



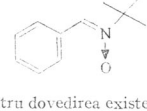
(3—25)

Aceşti radicali sunt deosebit de stabili, astfel mai există încă probe albastre de mai bine de 25 ani, ţinute în tuburi de sticlă închise, la temperatură normală şi în absenţă de O_2 şi H_2O.

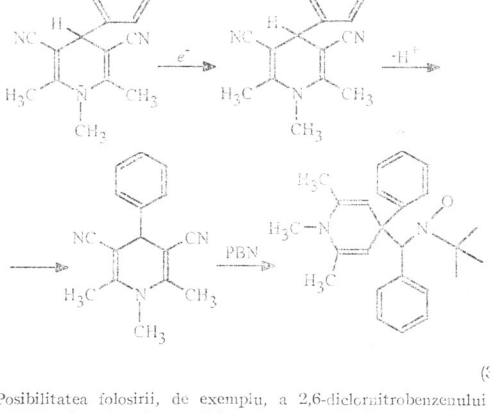
Oricum, în mod obişnuit, radicalii relativ stabili sunt generaţi într-o celulă specială cu trei electrozi şi de aici soluţia care îi conţine este transportată într-o cavitate a spectrometrului RES. O astfel de generare se numeşte generare externă. În acest caz, situaţia pentru interpretarea spectrului este relativ favorabilă. Mai bine cunoscută este generarea electrolitică a radicalilor direct în cavitatea spectrometrului RES. Această metodă a fost introdusă pentru studierea mecanismului de reducere a nitroaromaticelor [11]. Aici, complicaţiile sunt cauzate de prezenţa unui electrod metalic în cavitate şi de dezaerarea dificilă a soluţiei, întrucât prezenţa oxigenului distorsionează spectrele RES (lăţimea picurilor) şi, mai mult, oxigenul poate reacţiona chimic cu radicalii. Din acest motiv, un număr de alte celule au fost dezvoltate pentru a genera radicali direct în cavitate şi a studia spectrele lor RES ca funcţii de timp. Principalul scop al acestor măsurări este dovedirea formării de radicali sau de ioni radicalici ca intermediari ai procesului. După cum s-a menţionat deja, aceşti intermediari nu trebuie să fie neapărat stabili şi în cursul timpului poate rezulta o altă particulă cu caracter neradicalic sau radicalul poate „dispărea" printr-o reacţie chimică cu mediul. De aceea, este convenabil să se urmărească dependenţa de timp a spectrului RES într-o stare în care nu s-a aplicat electrodului potenţial şi nu are loc generarea de radicali. În acest mod se investighează cinetica descompunerii (posibil cu constantele de viteză corespunzătoare) şi frecvenţa de formare a radicalilor secundari, al căror spectru poate fi analizat şi se poate face vreo afirmaţie legată de structura lor.

Faptul că într-o generare electrochimică evidenţierea existenţei radicalului prin intermediul RES nu a fost un succes, nu înseamnă că radicalul nu se formează iniţial, ci doar că el este instabil. În astfel de cazuri, metodele indirecte s-au dovedit a avea succes, ca, de exemplu, metoda spinului electronic capcană [12]. În această metodă radicalul primar poate reacţiona cu un compus numit „capcana spinului" cu formarea unui radical

secundar stabil care poate fi detectat ușor prin RES. Condiția formării sale este existența unui precursor care prezintă un caracter radicalic; în consecință acesta este radicalul de determinat. Capcane convenabile de spin sunt unii nitrozo-derivați (întrucât compușii nitrozo sunt reduși foarte ușor), dar mai ales așa numiții nitroni ca PBD (D-benziliden-terțbutilamino--N-oxid).



PBN a fost utilizat pentru dovedirea existenței unui radical care rezultă în cursul oxidării anodice a 4-fenil-1,4-dihidro-1,2,b-trimetil-3,5-pridindi carbonitril prin deprotonarea cationului radicalic primar format (3—26) Aductul radicalic rezultat este relativ stabil și spectrul RES poate fi înregistrat fără dificultăți.



(3—26)

Posibilitatea folosirii, de exemplu, a 2,6-diclornitrobenzenului ca o capcană de spin a fost încercată în reducerea cationilor piriliu; după preluarea unui simplu electron rezultă radicali instabili care dimerizează rapid în poziția 4. Un substituent voluminos în poziția aceasta, de exemplu fenil, reduce viteza sau previne o astfel de reacție. Când s-au comparat diferite capcane, s-a găsit pentru cationii piriliu substituiți (dar nu cei cu fenil în

poziția 4) că radicalii rezultați dau un semnal de aproximativ zece ori mai intens cu 2,6-diclornitrobenzen decât o reacție cu nitrozoduren sau cu nitrozomesitilen. Pe de altă parte, semnalul radicalului aduct cu PBN menționat mai sus este cel mai slab din întreaga serie. Substituția printr-o grupare metil în poziția 4 a 1,4-dihidropiridinelor mărește stabilitatea radicalului primar și îi scade reactivitatea cu orice capcană de spin. Mai pronunțat este acest efect la substituția cu un fenil în poziția 4.

O altă metodă fizică indirectă pentru evidențierea formării unui intermediar radicalic se bazează pe luminiscența generată electrochimic (ECL) [13]. Reactivii de luminiscență, ca de exemplu, 9,10-difenilantracen (DPA) sunt utilizați în acest caz. Pentru formarea unui intermediar radicalic în cazul oxidării 1,4-dihidropiridinelor substituite se generează un cation radicalic al 9,10-difenillantanului, la un electrod rotitor din platină.

$$\mathrm{DPA} \overset{e^-}{\Leftrightarrow} \mathrm{DPA}^+ \qquad (3-27)$$

La același potențial sau într-o regiune apropiată de potențial apare un radical cationic prin oxidarea derivaților 1,4-dihidropiridinei care, oricum, reacționează în continuare și prin deprotonare formează RP. (3—28).

$$\mathrm{RPH} \overset{e^-}{\rightarrow} \mathrm{RPH}^{+}. \qquad (3-28)$$

$$\mathrm{RPH}^{+}. \rightarrow \mathrm{RP}. + \mathrm{H}^+$$

Prin interacția gradată a ambilor intermediari radicalici rezultă stările excitate ^{3}DPA și ^{1}DPA. Prin tranziția de la starea de singlet la starea fundamentală este emisă luminiscența ($h\upsilon$) (3—29) și apariția sa este o evidențiere a existenței radicalului secundar RP.

$$\mathrm{RP}. + \mathrm{DPA}^{-}. \rightarrow \mathrm{RP}^+ + {}^3\mathrm{DPA}$$

$$2\,{}^3\mathrm{DPA} \rightarrow {}^1\mathrm{DPA}^* + \mathrm{DPA} \qquad (3-29)$$

$$^1\mathrm{DPA}^* \rightarrow \mathrm{DPA} + h\upsilon$$

Intensitatea luminiscenței emise IECL este măsurată ca o funcție de potențialul de electrod ; de obicei, se obțin simultan sau pe aceeași scală de potențial două dependențe $i_{\mathrm{ECL}} = \mathrm{f}(\varepsilon)$ și $i_{\mathrm{electrochim.}} = \mathrm{f}(\varepsilon)$. Luminiscența nu se produce mai devreme de atingerea potențialului oxidării anodice a luminoforului, în particular DPA. În plus, față de mecanismul menționat, este posibil și un mecanism indirect (3—30), dacă luminoforul este oxidat la potențiale mai puțin pozitive decât potențialul de oxidare a 1,4-dihidropiridinei :

$$\mathrm{DPA}^{-}. + \mathrm{RPH} \rightarrow \mathrm{DPA} + \mathrm{RPH}^{+}.$$

$$\mathrm{DPA} + \mathrm{RPH}^{+}. \rightarrow (\mathrm{DPA} + \mathrm{RPH})^{+}. \qquad (3-30)$$

$$(\mathrm{DPA} + \mathrm{RPH})^{+}. \rightarrow {}^3\mathrm{DPA}^* + \mathrm{RP}.$$

Secvența ulterioară de reacție este aceeași ca cea de mai sus. Experimentele ECL nu sunt efectuate ușor în maniera de mai sus, care se nu-

meşte ECL la potenţial controlat. De asemenea, este posibil să se schimbe între potenţialul de oxidare şi cel de reducere al hidrocarburii utilizate ca reactiv.

3.1.3.3. *Elucidarea structurii şi identificarea compuşilor chimici şi biochimici*

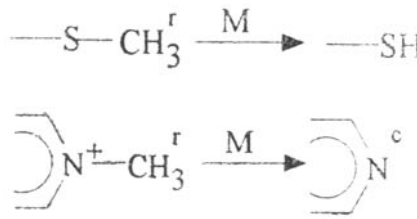
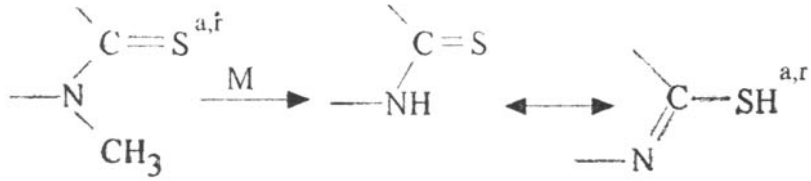
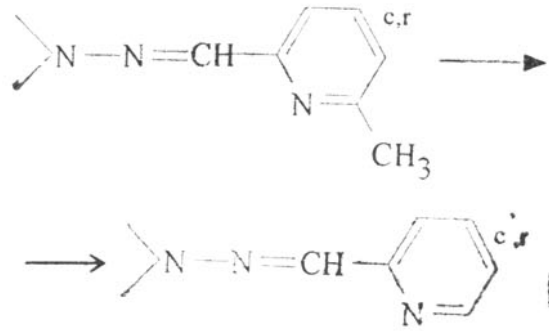
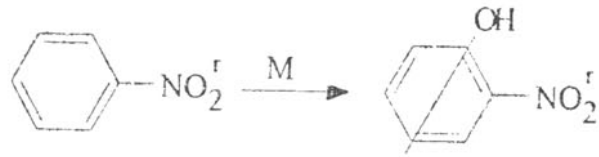
Afirmaţii supraoptimiste referitoare la instrumentaţia polarografică şi voltametrică modernă în ce priveşte caracteristicile de performanţă ale acesteia sunt legate de selectivitatea şi specificitatea lor. Este evidenţiată [4] posibilitatea determinării unor componenţi conţinuţi de un sistem complex. Însă, identificarea scheletului molecular nu poate fi rezolvată pe această cale, deci se apelează la metode ale spectrometriei de rezonanţă magnetică nucleară şi la spectrometria de masă. Instrumentaţia electrochimică poate fi utilă în identificarea grupelor funcţionale în unele cazuri speciale, când nu este posibilă spectroscopia de absorbţie moleculară în infraroşu (de exemplu, pentru unii compuşi care conţin grupările funcţionale >C=O, —N=O) şi în dovedirea conjugării şi a extinderii acesteia, ca un exemplu poate fi amintită identificarea grupării $—NO_2$ dintr-o catenă alifatică. Nitroalcanii dau o undă de reducere care implică transferul a patru electroni însoţită de o altă undă care este cauzată de un transfer ulterior a doi electroni, corespunzătoare reducerii hidroxilaminei formate pe suprafaţa electrodului. Prezenţa a două unde de reducere, descreşterea undei mai pozitive la $pH = 3{,}0 \div 4{,}0$, şi la $pH = 10$ (datorită formării unui carbanion) sunt caracteristice pentru reducerea grupării nitroalifatice [14].

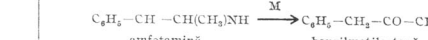
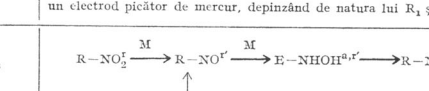
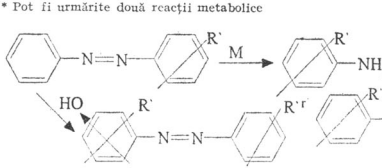
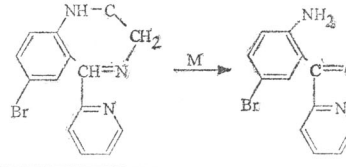
Metodele polarografice şi voltametrice pot, de asemenea, să facă deosebire între stările de oxidare ale metalelor conţinute în unele specii organometalice.

Din punct de vedere practic, informaţiile despre structura unei molecule, care dă naştere la un „pic necunoscut", pot fi obţinute prin realizarea unui studiu asupra variaţiei mărimilor limită $i_{limită} / i_p$ şi $\varepsilon_{1/2} / \varepsilon_p$ cu pH-ul soluţiei, a variaţiei valorilor $i_{limită} / i_p$ cu înălţimea coloanei de mercur etc. [4, 15, 16]. Unele dintre posibilităţile de elucidare a structurii sunt împiedicate de modificarea valorilor $\varepsilon_{1/2}$, respectiv ε_p, survenită ca urmare a extracţiei din mediile sau fluidele biologice. De exemplu, în urină, aceste modificări se consideră a fi datorate co-interferenţilor neidentificaţi. Dovada care confirmă natura unui metabolit trebuie obţinută mereu folosind spectrometria de masă şi alte tehnici.

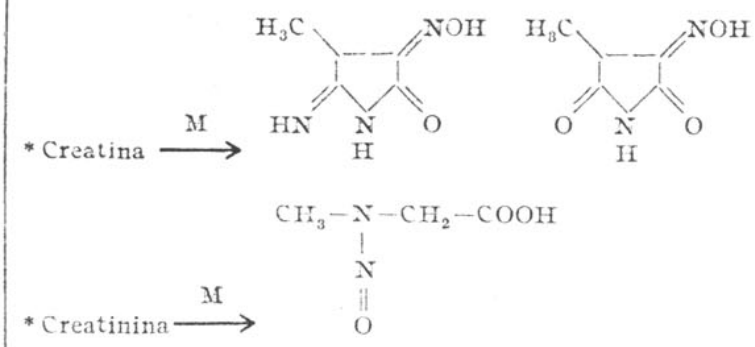
Reacţii metabolice accesibile polarografic şi voltametric, care conduc la modificarea potenţialului de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$ sau a potenţialului de pic, ε_p, corespunzător compusului propriu-zis sau transformarea moleculelor electroinactive în molecule electroactive sunt prezentate în tabelul 3.2. În tabel, M semnifică o reacţie metabolică; a, grupare care dă unde / picuri anodice; a', grupare care dă unde / picuri anodice la potenţial diferit; c, grupare care dă unde catalitice; c', grupare care dă unde catalitice la potenţial diferit; r, grupare care dă unde de reducere; r', grupare care dă unde de reducere la potenţial diferit.

Reacții metabolice accesibile cercetărilor polarografice și voltametrice [4]

Reacția metabolică	Note, observații
1	2
Dezalchilarea	* O modificare semnificativă în electroactivitate se observă dacă această reacție se produce la un heteroatom, ca de exemplu:  sau la gruparea electroactivă adiacentă care permite tautomerizarea la specii cu diferite comportări electrochimice:  * S-a observat că C-dezalchilarea modifică potențialul procesului catalitic dat de entitatea piridinică dintr-un derivat al benzidilpiperazinei: 
Hidroxilarea	* În hidroxilarea alifatică procesul trebuie să se producă adiacent grupării electroactive pentru a produce o modificare de potențial * O modificare semnificativă a electroactivității va fi observată la hidroxilarea aromatică dacă gruparea electroactivă este conjugată la entitatea aromatică 

1	2
Dezaminarea	* Această transformare poate apărea în producerea unei molecule electro-reductibile, ca de exemplu: 
N-oxidarea și S-oxidarea	* Aceste procese pot rezulta în producerea moleculelor electroreductibile, ca de exemplu
Desulfurarea	* Această reacție metabolică este întâlnită frecvent la conversia $R_1(R_2)C=S^{a,r}$ la hidrocarbră; ambele pot fi oxidate sau reduse la un electrod picător de mercur, depinzând de natura lui R_1 și $_2$
Reducerea grupei NO_2	 (de notat că speciile R-NO pot fi un N-oxid$^{r'''}$ sau un nitroxid$^{r'''}$)
Reducerea grupei azo	* Pot fi urmărite două reacții metabolice 
Hidroliza	* Metodele polarografice au fost utilizate când compușii inițiali și produșii de hidroliză sunt cu toții electroreductibili, așa cum s-a observat în cazul 1,4 benzodiazepinelor 

Tabelul 3.2. (continuare)

1	2
C-nitrozarea și N-nitrozarea	
Reacții de conjugare	* Metilarea, acetilarea, formarea glucuronidelor, în general, nu mai dau modificări de potențial

3.1.3.4. *Cercetarea și elucidarea proceselor de electrod*

În cercetarea mecanismelor proceselor de electrod ale compușilor organici, în special la suprafața electrozilor de mercur, prima aproximație constă, de obicei, în realizarea electrolizei la potențial constant la electrodul picător de mercur; adică la un electrod cu suprafață periodic reînnoită. Se lucrează cu soluții al căror volum este de 0,5—5 mL și concentrații de 10^{-4}—10^{-3} mol · L^{-1}. Identificarea produșilor obținuți necesită folosi ea unor tehnici microchimice sau măsurări spectrale. Următoarea etapă în cercetarea electrolizei este asemănătoare cu electrosinteza preparativă. Măsurarea este efectuată la un electrod agitat cu suprafață mare — așa numitul electrod baltă de mercur — cu soluții având concentrații de 10^{-4}—10^{-3} mol · L^{-1}, iar produșii rezultați sunt izolați prin tehnici preparative uzuale.

Într-un număr mare de cazuri, informația obținută astfel prin două metode, concordă cu oricare alta; reacția apare la potențiale egale sau apropiate, cu același consum de electroni și dă naștere la produși cu aceeași structură. Formal, curbele polarografice și voltametrice $i = f(\varepsilon)$ vor avea aceeași formă ca și curbele înregistrate cu electrodul baltă de mercur. Totuși, în unele cazuri există diferențe considerabile între comportarea constantă pe ambele tipuri de electrozi (picătură sau baltă de mercur), nu doar referitoare la curbele polarografice, ci și la structura și compoziția produșilor. Motivele pentru care apar doar la acestea, au fost deja discutate.

Informații valabile referitoare la desfășurarea proceselor de electrod pot fi, de asemenea, obținute prin măsurări cinetice realizate pe parcursul electrolizei cu o picătură de mercur. În cazul simplu al unui transfer reversibil de electroni, adică pentru o reacție de ordinul întâi, este valabilă ecuația (3—31)

$$kt = 2{,}303\, nFV \lg (i_0 / i_t), \qquad (3—31)$$

unde i_0 este curentul limită la momentul $t = 0$; i_t — intensitatea curentului limită la momentul $t \neq 0$; V — volumul, în L; C — concentrația substanței, în mol · L^{-1}; $k = i_d / C$; alte simboluri au semnificația cunoscută.

Dacă această relație este liniară, din panta $\lg i = f(t)$ se poate calcula numărul de electroni z transferați în procesul de electrod, ecuația (3—32):

$$z = -0{,}4343 \frac{k}{F} \frac{1}{V} \cdot \frac{dt}{d \lg i_t}. \qquad (3—32)$$

Diagnozele bazate pe coulometria unor procese mai complicate în care nu este doar un transfer de electroni ci și reacții competitive și consecutive, au fost elaborate de către L. Meites [8].

Diferențele dintre curbele $i = f(\varepsilon)$ observate la un electrod picător de mercur și cele obținute la un electrod baltă de mercur agitată pot fi exprimate cantitativ prin diferențele dintre potențialele de semiundă:

$$(\varepsilon_{1/2})_{\text{baltă de mercur}} = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(k_e \frac{\delta}{D} \right), \qquad (3—33)$$

unde: δ reprezintă grosimea stratului de difuzie, celelalte simboluri având semnificația cunoscută. Pentru condițiile $k_e = 10^{-3}$ cm · s^{-1}, $\delta = 10^{-3}$ cm, $D = 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$, $\alpha = 0{,}5$ și $\alpha_t = 1$, se poate calcula potențialul de semiundă la electrodul baltă de mercur ca fiind cu 116 mV mai negativ. În procese reversibile de electrod, această valoare este dată doar de raportul $\delta_{Red} / \delta_{Ox}$, adică cel corespunzător formei reduse și oxidate, și trebuie să fie foarte mic. În practică valorile $\Delta\varepsilon_{1/2}$ variază până la 200 mV sau chiar mai mult. Motivul pentru care ecuația de mai sus nu este valabilă în fapt, poate fi cauzat de viteza de agitare, dar și de fenomenele de adsorbție la electrod.

3.1.4. Luarea și tratamentul inițial al probelor necesare realizării experimentului polarografic și voltametric pe molecule de interes biologic

Până în prezent, cele mai multe probe analizate prin metode polarografice și voltametrice au fost lichide (fluide din organismele vii, probe din mediul înconjurător, fluide formulate) și solide (medicamente, materiale biologice, preparate agrochimice, alimente, furaje) [14]. Fluidele din organismele vii, care au fost studiate și analizate polarografic și voltametric sunt sângele și urina. În cazul sângelui, după ce a fost luată o probă, ea trebuie centrifugată pentru separarea celulelor roșii de ser (adăugând anticoagulant serului din plasmă). De asemenea, trebuie prevenită hemoliza celulelor roșii (cauzată de structura sau depozitarea la temperatura camerei pentru o perioadă mai lungă), deoarece urmele de hemoglobină sau de produșii săi de degradare, de exemplu, hemul din ser sau plasmă, pot cauza interferențe în analiza voltametrică ulterioară.

Probleme speciale apar la luarea probelor de urină, deoarece se pot produce variații în compoziția electroactivă a urinei (care este mult mai

mare decât cea din plasmă), care este dependentă de starea psihologică a subiectului la momentul luării probei.

Dacă nu se poate realiza imediat cu ușurință analiza probelor recoltate, se recomandă congelarea acestora înainte de analiză, în vederea prevenirii:

1. metabolismului ulterior al speciilor electroactive de interes din corp, de exemplu, medicamentele, aceasta fiind posibilă mai ales în sânge, unde există anumite cantități de enzime metabolizante;

2. degradării chimice a speciilor de interes, de exemplu, hidroliza acestora;

3. legării ulterioare a speciilor de interes, de exemplu, cele medicamentoase cu proteinele;

4. modificărilor chimice ale constituenților electroactivi produși naturali care vor produce modificări ale curentului de fond (blancului).

După ce proba este decongelată și adusă la temperatura camerei trebuie să fie plasată în apă la 37°C pentru redizolvarea unor materiale suspendate ce mai pot fi prezente.

În cazul probelor solide, pentru pregătirea acestora în vederea analizei polarografice și voltametrice este necesară uneori omogenizarea acestora urmată de extracția speciilor organice și organo-metalice într-un solvent potrivit. Metanolul, acetonitrilul, cloroformul și acetatul de etil au fost cei mai adesea utilizați. În anumite situații, pentru speciile organo-metalice, proba este digerată cu HCl, înaintea extracției cu solvenți și determinarea de entități metalice.

Într-un număr mare de cazuri, analiza prin stripping electrochimic se poate efectua după simpla dizolvare a probei pentru a determina concentrația în urme din această soluție. Frecvent însă este imposibil să se folosească doar simpla dizolvare și atunci se folosește descompunerea cu un amestec de acizi, prin topire sau prin sinterizare. Uneori se pot alege asemenea condiții încât pe durata descompunerii să se separe o parte din matricea care poate produce interferențe.

La analiza prin stripping electrochimic a materialelor mai complexe sau chiar a materialelor pure în care matricea interferă în determinare, în general, descompunerea probei trebuie să fie urmată de o separare. Este esențial să se selecteze o metodă de separare pentru macrocomponent sau pentru componenții în urme. Cea mai utilizată metodă este extracția cu solvenți, când în fază organică se separă matricea, iar în fază apoasă se determină elementele în urme.

Un alt mod de separare a matricei de componenții în urme îl constituie precipitarea. Avantajul acestei căi este că pot fi utilizate probe relativ mari, crescând sensibilitatea metodei. Pe de altă parte, există dezavantajul alegerii precipitatului care să co-precipite componeții în urme.

Separarea prin cromatografia de schimb ionic sau prin cromatografia de adsorbție au fost rar utilizate și în practică. Când sunt folosite rășinile organice schimbătoare de ioni există pericolul introducerii substanțelor tensioactive în soluția de analizat.

Problemele cu separările preliminare pot fi ușurate considerabil prin executarea unei separări directe în celula de electroliză pe durata pre-electrolizei, utilizând o veselă de construcție specială.

3.1.5. Folosirea tehnicilor de separare

Așa cum s-a precizat anterior, relativ puține cazuri au fost raportate în care determinările voltametrice ale cantităților în urme de substanțe organice străine să fie realizate direct în fluide biologice (în particular, plasmă). Aceste metode sunt aplicabile, în general, numai acelor compuși potriviți determinărilor prin stripping electrochimic care conțin grupări ușor reductibile, asemenea, $-NO_2$, $>C=N-$ sau care se pot adsorbi puternic pe picătura de mercur. Exemple de asemenea compuși includ metronidazolul [17], dinitrocrezolul [18] și unele benzodiazepine [19—21]. Pentru determinarea directă din fluide biologice au fost folosiți și alți electrozi. Astfel, Mason și Sandman [22], de exemplu, au folosit un electrod rotitor din platină pentru determinarea directă a nitrofurantoinei în urină. Cu toate acestea, analizele directe suferă unele dezavantaje dintre care pot fi amintite:

a. Interferențele cauzate de reducerea sau oxidarea substanțelor produse natural în fluide biologice. De exemplu, în cazul sângelui, proteinele pot cataliza evoluția hidrogenului în prezența sau în absența ionilor de cobalt, în următoarea manieră:

$$-NH_3^+ + e^- \rightarrow -NH_2 + H^+ \qquad (3-34)$$

$$-NH_2 + DH \rightarrow -NH_3^+ + D^-. \qquad (3-35)$$

Această comportare dă naștere la un pic dublu în polarografia cu impulsuri diferențiale cu valori ε_p cuprinse între $-0{,}790$ V și $-1{,}050$ V vs. ESC, în tampon fosfat la $pH = 7{,}40$, limitând astfel domeniul de potențiale la care se poate efectua analiza pe cale directă.

Speciile metalice prezente în probe biologice pot, de asemenea, afecta comportarea voltametrică a speciei de analizat, deoarece, indiferent de electroactivitatea lor, ele pot forma complecși stabili cu diferiți constituenți organici ai matricei, de exemplu, aminoacizii nu dau unde polarografice dacă nu sunt complexați cu ionii Cu(II) sau Ni(II). Compușii conținând sulf, fie sub formă de $-S-S-$ sau $-SH$ pot, de asemenea, interfera în determinarea compușilor organici străini.

Alți compuși care sunt prezenți în mod natural în fluidele biologice și care pot interfera în analiza polarografică și voltametrică a compușilor organici străini la nivel de urme sunt: vitaminele (acidul ascorbic, piridoxina, nicotinamida, acidul folic) [23—26], cofactorii (NAD/NADH) și complecșii lor cu ionii metalici [27, 28)], produșii metabolici urinari (acidul uric [29], creatinina [30]).

b. Interferențele cauzate de macromolecule ca proteinele și polizaharidele care controlează procesele de difuzie ale moleculelor organice mici, de interes analitic. De exemplu, proteinele se pot adsorbi puternic pe mercur și pot afecta creșterea liniară între i_d / i_p și concentrație, în domeniul concentrațiilor joase, așa cum s-a arătat la determinarea nitrazepamului la concentrații mai mici de 1 $\mu g \cdot mL^{-1}$ în ser [31]. În plus, aceste macromolecule pot determina distorsiuni în forma undei sau picului polarografic înregistrat.

c. Interferențele cauzate de dezaerarea plasmei sau urinei; la amândouă sunt eliminate prin adăugarea unui supresor de maxime. Aceste adău-

gări pot duce însă la diminuarea înălțimii undei / picului și în unele cazuri modifică și $\varepsilon_{1/2}$ și ε_p, conducând astfel la rezultate eronate.

Cea mai severă restricție a metodelor directe de analiză este inerenta lor neselectivitate. Compușii înrudiți structural interferă puternic în analiză și uneori speciile biologice suplimentare pot acoperi și chiar masca unda analitică de interes.

Procedurile de separare sunt utilizate în metodologia voltametrică pentru că înlătură aceste interferențe electroactive și îmbunătățesc selectivitatea metodei pentru compușii înrudiți ca structură și comportare electrochimică. Dintre acestea pot fi amintite :

A. SEPARAREA PRIN CENTRIFUGARE ȘI FILTRARE

În general, aceste tehnici se utilizează pentru înlăturarea interferențelor datorate moleculelor cu masă moleculară mare (de exemplu, proteinele) sau pentru a înlătura produșii unor reacții de precipitare, cum este, de exemplu, precipitarea proteinelor cu diferiți agenți de precipitare (acidul wolframic, acidul tricloracetic, $(NH_4)_2SO_4$, $HClO_4$ etc.). Aceste tehnici suferă totuși prin incapacitatea lor de a înlătura alte interferențe cauzate de specii electroactive din probă.

Gel-filtrarea este utilizată mai puțin în metodologia polarografică și voltametrică, deoarece este mare consumatoare de timp (depinzând de lungimea coloanei și de viteza de curgere necesară eluării compușilor de interes) și sfârșește prin a dilua proba inițială. Ea poate fi utilizată totuși în acele cazuri în care sensibilitatea absolută nu este necesară și unde se manifestă multe interferențe electroactive în matricea biologică. Această tehnică de separare a fost folosită la determinarea voltametrică a meprobamatului din ser pentru care s-a urmărit separarea pe Sephadex G25 [32], iar materialul și metaboliții săi au fost separați pe strat de silicagel [33].

B. SEPARĂRI CROMATOGRAFICE

a) *Cromatografia de schimb ionic* a fost aplicată cel mai mult pentru înlăturarea interferențelor electroactive din urină (în particular, acizii organici), de exemplu, la determinarea clorpromazinei [4, 34] și a morfinei [4, 35].

Lasheen [4, 36] a folosit rășină schimbătoare de ioni Dowex 50 în forma H^+ pentru a înlătura speciile interferente, asemenea anionilor oxalat și acetat înaintea determinării polarografice a azaharinei în extracte de plante.

b) *Rășinile macro-reticulare* sunt polimeri sintetici sub formă de bile cu o capacitate mare de adsorbție pentru materialele organice. Soluția diluată de testat este trecută peste aproximativ 2 g rășină aflată într-o coloană de aproximativ 5 cm lungime. Materialul adsorbit pe coloană este eluat, de obicei, cu dietileter și apoi poate fi concentrat. Această procedură se poate folosi înaintea analizei voltametrice a moleculelor electroactive sau împreună cu derivatizarea moleculelor electroinactive [4].

c) *Cromatografia în strat subțire* a fost larg aplicată în metodologia voltametrică pentru separarea substanțelor asemănătoare structural, și în mică măsură la înlăturarea interferențelor electroactive. În general, se realizează după o extracție din fluidul din corp și concentrarea extractului. Extracția poate fi repetată pe plăcuță (silice sau Al_2O_3) și amestecul

este trecut într-un solvent potrivit pentru a asigura o rezoluție adecvată a compușilor de interes. Amestecul poate fi răzuit de pe plăcuță, trecut în metanol și diluat cu electrolit indiferent; interferența cauzată de specia metabolică din materialul suportului poate fi înlăturată prin complexarea cu EDTA [37]. Cromatografia în strat subțire a fost utilizată la înlăturarea interferențelor cauzate de materialul balast din solvenți organici, înaintea proceselor de nitrare [38].

d) *Cromatografia pe hârtie* a fost cel mai des folosită în toxicologie, de exemplu, la determinarea barbituricelor [4], meprobamatului [39] și a unor morfine [40]. În cazul barbituricelor, metoda este semicantitativă. Ulterior s-a combinat cromatografia pe hârtie cu polarografia pentru determinarea resturilor de etilentiouree după nitrozare, asigurându-se în acest fel o sensibilitate de 0,05 $\mu g \cdot mL^{-1}$, cu un grad de regăsire de 70% [41].

e) *Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC)* combinată cu detectori electrochimici este o tehnică rapidă și eficientă de separare a compușilor asemănători structural. Deși în cadrul acestor detectori se poate folosi electrodul picător de mercur, mai obișnuiți sunt electrozii solizi, care cresc considerabil domeniul de potențiale disponibil compușilor supuși procesului de oxidare, de exemplu, acidul ascorbic [41] și pot fi utilizați și pentru determinarea compușilor reductibili pe electrodul de cărbune, de exemplu, 1,4-diazepinele.

C. EXTRACȚIA CU SOLVENȚI

Reprezintă cea mai utilizată tehnică de separare în metodologia polarografică și voltametrică, deoarece extracția cu solvenți poate înlătura o mare cantitate de interferențe electroactive, oferă un grad de rezoluție între compuși cu structuri asemănătoare și, de asemenea, servește ca o etapă de preconcentrare. Pentru realizarea extracției unui compus organic dintr-un fluid biologic trebuie avut în vedere: alegerea solventului și alegerea *p*H-ului.

Solventul ales pentru extracție trebuie să aibă polaritate la fel de slabă ca și componentul de interes, pentru ca extracția să fie cantitativă. De exemplu, la extracția din plasmă s-a arătat că în solvenți nepolari (benzen, eter de petrol), co-extracția interferenților electroativi este mult mai slabă decât în solvenți polari [42].

Referitor la alegerea *p*H-ului s-a arătat că deși domeniul de potențiale este extins ca urmare a unei extracții alcaline, „blancuri curate" se obțin pentru extracții cu solvenți efectuate pe probe de plasmă la *p*H acid tamponat. Pentru înlăturarea interferențelor rămase după etapa extracției se folosește re-extracția. Extracția acidă în eter înlătură compușii ceto nedoriți și acizii organici, având în vedere că extracția alcalină în benzen înlătură aminele și alte specii neutre [43]. Adăugarea sărurilor anhidre extractului organic, de exemplu Na_2SO_4, înlătură compușii polari care se adsorb pe suprafața lor.

Factorii care influențează selectivitatea acestei metode sunt: polaritatea relativă a compușilor de separat și starea lor de ionizare de-a lungul domeniului de *p*H. Primul factor a putut fi scos în evidență prin caracteristicile extracției flurazepamului și a metaboliților acestuia într-o serie de solvenți cu polarități diferite [44] (fig. 3.5.).

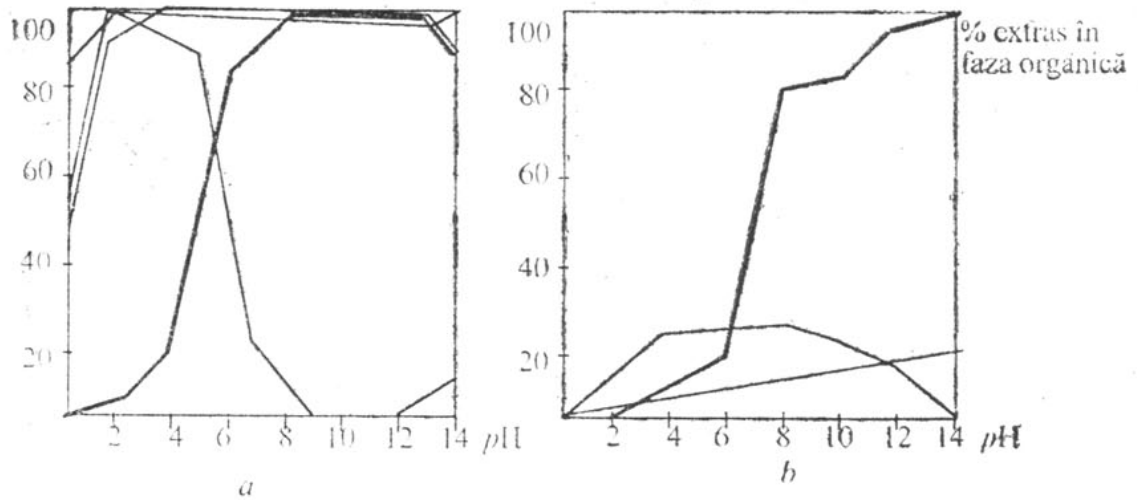


Fig. 3.5. Distribuția flurazepamului și a metaboliților săi între solvenți organici și fazele apoase tamponate [4]: *a* — acetat de etil; *b* — eter de petrol, 40° — 60°C.

Flurazepam _____ CH_2CH_2OH _____

NH_2 _____ MH.3—OH _____

CH_2COOH _____

Se poate realiza o diferențiere între produsul propriu-zis și metaboliții săi (procesele metabolice produc produși mai polari) prin utilizarea unui solvent nepolar (eter de petrol).

Selectivitatea proceselor de extracție poate fi îmbunătățită prin studiul comportării acido-bazice a compușilor de interes, deoarece numai moleculele neutre pot fi extrase într-un solvent organic. În cazul flurazepamului, de exemplu —COOH, —NH și —OH trec prin echilibre acido-bazice la valori de *p*H bine separate pentru fiecare în parte.

3.1.6. Complexarea și derivatizarea în experimentul polarografic și voltametric

Dacă o moleculă nu posedă o activitate polarografică și voltametrică, sau dacă se modifică comportarea sa, pot fi folosite o serie de proceduri de complexare și derivatizare care asigură punerea la punct a unor metode indirecte de analiză:

COMPLEXAREA. Procedurile de complexare au fost și sunt utilizate în metodologia polarografică și voltametrică deoarece:

— imprimă activitate electrochimică moleculelor organice electroinactive; de exemplu, acidul nitroacetic inactiv polarografic poate fi determinat sub formă de complecși ai Cu(II) [4];

— dacă complexul rezultat este inactiv polarografic și voltametic, atunci determinarea moleculelor organice se bazează pe descreșterea înălțimii undei ionului metalic liber în soluția ce conține moleculele organice, de exemplu, complexarea metronidazolului cu Cu(II) [4];

— complexarea poate duce la îmbunătățirea definirii undei existente;

— complexarea poate duce la înlăturarea unei unde interferente.

DERIVATIZAREA. Procedeele de derivatizare asigură transformarea unor specii chimice electrochimic inactive în specii electroactive. Dintre acestea cele mai importante pot fi amintite:

Nitrarea constituie cel mai utilizat procedeu de derivatizare în metodologia polarografică și voltametrică, deoarece se realizează ușor și duce la obținerea unor unde analitice bine definite. Nitrarea se aplică mai ales derivaților aromatici [45, 46]. Pentru a obține separarea cantitativă a mononitraților se lucrează în condiții blânde: $NaNO_2$/HCl sau HNO_3/CH_3COOH.

Nitrarea microcantităților de material duce la erori de 5—10% pentru 1 μg de material față de procesele ce nu recurg la derivatizări. Aceste erori se datoresc: impurităților din amestecul nitrant (de exemplu, azotații anorganici care interferă în determinarea ulterioară), nitrării urmelor de solvent organic (de exemplu benzenul sau toluenul ce rămân după separarea compusului de interes din matricea biologică), nitrării substanțelor produse natural ce rămân în urma procedeelor de separare preliminare (de exemplu, zaharurile), reacțiilor ce au loc în amestecul de nitrare (de exemplu, hidroliza acidă).

Nitrozarea este un procedeu de derivatizare de mare utilitate în determinarea moleculelor cu densitate mare de electroni, de exemplu, fenolii și aminele secundare. Reactivul cel mai des utilizat este $NaNO_2$/HCl, care poate duce însă și la formarea de nitroderivați și de aceea trebuie să se identifice produșii de derivatizare (prin spectrometrie de masă, de exemplu) înainte de a determina compusul de interes din matricea biologică.

O altă sursă de interferență este determinată de nitrozarea substanțelor produse natural, care rămân după etapa inițială de separare preliminară, de exemplu, compușii fenolici (inclusiv metaboliții) și aminele asemenea creatinei și creatininei [4].

N- și S— oxidarea sunt procedee care au fost folosite pentru efectuarea de analize de control ale calității produselor farmaceutice și se efectuează cu H_2O_2 (30%) sau cu acid clor-benzoic (în acetat de etil). Aceste procedee sunt indicate pentru analiza de urme, deoarece reacțiile implicate sunt și reacții metabolice și deci utilizarea lor va descrește specificitatea metodei, dacă unele forme de separări cromatografice nu au fost utilizate înaintea procesului de derivatizare.

Condensarea. Cea mai obișnuită reacție de condensare care este utilizată în metodologia polarografică și voltametrică este aceea care implică producerea semicarbazonei sau a hidrazonei [4], derivați ai compușilor carbonilici. Formarea derivaților semicarbazonei se produce conform reacțiilor [47—50]:

$$RR'C{=}O + H^+ \Leftrightarrow RR'C{=}OH^+ \qquad (3-36)$$

$$R''NH_2 + H^+ \Leftrightarrow R''NH_3^+ \qquad (3-37)$$

$$RR'C{=}OH^+ + R''NH_2 \Leftrightarrow RR'\overset{\overset{HO}{|}}{C}{-}N^+H_2R'' \qquad (3-38)$$

$$RR'\overset{\overset{HO}{|}}{C}{-}N^+H_2R'' \xrightarrow{-H^+,\ -H_2O} RR'C{=}NR'' \qquad (3-39)$$

Ca agent de producere a reacției se folosește semicarbazida, deoarece aceasta nu este activă polarografic și poate fi adăugată într-un exces care să asigure reacția completă. Reducerea aldehidei și cetonei semicarbazonei se produce printr-un proces care implică transferul de $4e^-$, proces care dă naștere la unde bine definite:

$$RR'C{=}N^{+}H{-}NHCONH_2 + 2e^- + 2H^+ \xrightarrow{\varepsilon_1} RR'C{=}N^{+}H + H_2NCONH_2 \qquad (3-40)$$

$$RR'C{=}N^{+}H + 2e^- + 2H^+ \xrightarrow{\varepsilon_2} RR'CHNH_2 \qquad (3-41)$$

Steroizii pot fi determinați similar ca derivați ai hidrazonei.

Hidroliza și alte procedee. Procedeele de hidroliză utilizate în metodologia polarografică și voltametrică pot fi împărțite în două categorii: procedee în care este atacat un lanț în structura moleculară și se convertește un compus electroinactiv într-unul electroactiv și procedee care eliberează un produs electroactiv sau un produs care poate fi convertit ușor într-unul electroactiv. De exemplu, în cazul producerii CS_2 prin desulfurare, aceasta se determină sub formă de Cu-ditiocarbamat [4, 51, 52].

Alte procedee de derivatizare care sunt utilizate în metodologia polarografică și voltametrică se referă la piroliză (de exemplu, a celulei biologice) [53], la oxidarea adrenalinei la iodoadrenalină [54], la distilare (de exemplu, a acidului mandelic la benzaldehidă) [55].

Moleculele organice au fost determinate, de asemenea, voltametric ca urmare a reacției lor cu oxigenul și determinarea oxigenului rămas utilizând unda sa de reducere.

3.1.7. Prepararea soluțiilor de probe și pregătirea acestora în vederea realizării experimentului polarografic și voltametric

Etapa determinării în metodologia polarografică și voltametrică poate fi divizată în trei operații:

1. Prepararea soluției de probă destinată realizării măsurării polarografice, precedată de operațiile discutate anterior, cât și de altele (alegerea solventului, a electrolitului indiferent și a *p*H-ului de lucru), care vor fi discutate în continuare.
2. Selectarea celulei și a electrozilor potriviți.
3. Selectarea și aplicarea tehnicii polarografice sau voltametrice potrivite.

3.1.7.1. *Alegerea solventului*

Electroliza se poate produce numai într-un mediu care conduce curentul electric și, ca atare, natura solventului este foarte importantă în decurgerea reacției de electroliză. Factori asemenea activității protonice, domeniul de potențial utilizabil, constanta dielectrică, abilitatea sa de a dizolva

electroliți și substraturi, domeniul de temperatură accesibil, presiunea de vapori, viscozitatea, toxicitatea și prețul de cost trebuie luați în considerare când se procedează la alegerea solventului [56].

Pe de altă parte, o condiție pentru determinarea polarografică și voltametrică directă este ca speciile electroactive să fie solubile într-un solvent protic sau aprotic potrivit. Când solubilitatea redusă sau stabilitatea împiedică folosirea soluțiilor apoase sau a amestecurilor de apă cu solvenți organici, pentru a modifica domeniul de potențial accesibil sau pentru a găsi condiții mai favorabile pentru înregistrarea unor noi unde simple dar mai bine definite, se folosesc tot mai intens solvenți neapoși. Trebuie accentuat faptul că potențialele caracteristice ($\varepsilon_{1/2}$, ε_p) măsurate în diferiți solvenți, de obicei, nu sunt comparabile direct, datorită nesiguranței implicate de evaluarea potențialelor de joncțiune lichidă (difuzie). De aceea se recomandă utilizarea potențialului unui sistem de referință (așa cum sunt sistemele formate din ionii ferocen-ferocinic, cobatocen sau bisfenil crom) ca un potențial secundar. Diferența dintre potențialele de semiundă ale ferocenului și bisfenil crom(I) este practic independentă de solventul utilizat.

Disponibilitatea protonilor este proprietatea cea mai importantă a unui mediu prin care se poate influența o reacție electrolitică, în special o reducere. Reacțiile anodice, în general, sunt mai puțin susceptibile la activitatea protonilor. Reactivitatea unor nucleofile în reacțiile de substituție anodică pot, de asemenea, depinde de activitatea protonilor.

La activități ridicate ale protonului se poate produce o reacție de protonare a substratului înaintea etapei transferului de sarcină. O moleculă protonată este redusă la un potențial mai puțin negativ decât o moleculă neprotonată. Într-un mediu protonat o moleculă neprotonată este redusă la un radical anionic; acesta este protonat rapid la un radical care, în general, este redus mai ușor decât substratul neredus. În mediu aprotic radicalul anionic format în etapa transferului de sarcină poate avea un timp de viață astfel încât el poate fi considerat ca produs. Radicalul anionic este normal mai dificil de redus decât substratul neredus.

In soluții apoase o modificare a pH-ului poate altera:
— secvența reducerii diferiților „electrofori";
— gradul reducerii unui „electrofor" poate fi diferit în soluții acide și alcaline;
— o ramificare a unei reacții poate fi influențată de disponibilitatea protonilor:
— stereochimia produsului poate fi influențată de pH.

Când se ia în considerare un solvent aprotic, trebuie să se reamintească că este dificil să se obțină un strat mediu anhidru. În special în experimentele polarografice și voltametrice în care concentrația substratului este mică, apa reziduală aproape întotdeauna prezentă într-o soluție „uscată" poate influența rezultatele obținute. Trebuie, de asemenea, să se ia în considerare că reacția anodică limitatoare a unor anioni, ca de exemplu percloratii [57—59], are loc cu formarea apei. Protonii pot, de asemenea, să fie suplimiți prin ioluarea cu o bază, prin urmare, un radical anionic dintr-un solvent neapos sau din ionii tetraalchilamoniu, în ultimul caz printr-o reacție de eliminare Hoffmann [4].

O determinare a apei dintr-o soluție „uscată" este astfel de interes. Metoda Karl Fischer este nerealizabilă sub aproximativ 20 ppm (1 mM)

[56]. O metodă gaz-cromatografică a fost utilizată pentru determinarea apei din anumiți esteri ciclici [60], dar injectarea soluțiilor de electroliți cauzează acumularea sărurilor în camera de injecție și uneori rezultatele eronate sunt date de depozitarea termică a electroliților. Utilizarea analitică a benzii de absorbție moleculară a apei de la $\lambda = 1{,}9\mu m$ din infraroșul apropiat [61] poate fi practică pentru anumiți solvenți, ca de exemplu, carbonatul de propilenă, dar nu pentru cei mai comuni și utilizați solvenți. Ulterior a fost descrisă o metodă în care apa reacționează cu tetraacetatul de plumb în benzen; dioxidul de plumb astfel format este determinat spectrofotometric la $\lambda = 400$ nm. Poate fi astfel măsurată o probă ce conține aproximativ 2,5 ppm în 2 mL probă. Metoda s-a dovedit a fi aplicabilă pentru un domeniu mare de solvenți, iar în electrochimie la anumite soluții utilizate în mod obișnuit.

Domeniul de potențiale utilizabile, care poate fi obținut într-un sistem dat, depinde de materialul electrodului, de electrolitul suport, și de solvent. În cele ce urmează imediat va fi discutată numai influența solventului. Valorile aproximative pentru limitele anodice și catodice sunt prezentate în tabelul 3.3. Numerele pot fi luate numai ca o indicație brută a domeniului de potențiale folosibil.

Constanta dielectrică este de interes primar, deoarece ea influențează rezistența ohmică a mediului. Solvenții cu constantă dielectrică mare sunt preferați, deoarece sărurile sunt cel mai puternic disociate într-un asemenea mediu. Constantele dielectrice pentru anumiți solvenți utilizați în mod obișnuit pentru electroliză sunt prezentate în tabelul 3.3. Acești solvenți pot fi divizați, în general vorbind, în trei grupe: solvenți cu constantă dielectrică ridicată ($D > 60$); solvenți cu constantă dielectrică a mediului constantă ($20 < D < 50$) și solvenți cu constantă dielectrică coborâtă ($D < 13$). În primul grup sunt solvenții asemănători apei, formaldehidei, N-metilamidelor și carbonatului de propilenă; al doilea grup cuprinde compuși ca: acetonitrilul, dimetilformamida, dimetil sulfoxidul, metanolul, nitrometanul și amoniacul; în ultimul grup sunt incluși silvenți ca: acidul acetic, etilendiamina, metilamina, tetrahidrofuranul, dioxanul și clorura de metilen. Solvenții din ultimul grup necesită o concentrație ridicată a electrolitului suport în vederea asigurării unei conductibilități rezonabile.

Pentru acetonitril, carbonat de propilenă, 4-butirolactină, DMSO, DMF și amidele similare, conductanța maximă pentru sărurile total ionizate se produce la o concentrație de aproximativ 1 M și acesta este de aproximativ $10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, comparabilă cu cea a unor soluții apoase de sare, la concentrație de 0,5—1 M.

Alegerea unui solvent este adesea rezultatul unei serii de compromisuri [56]. Foarte puțini solvenți au o bună putere de dizolvare, atât pentru substanțele organice, cât și pentru sărurile anorganice. Proprietățile electrochimice ale apei sunt marcate prin lipsa abilității lor de a dizolva multe sisteme organice. Această abilitate poate să fie crescută prin folosirea apei într-un amestec cu solvent organic asemenea etanolului, acetonitrilului, dimetilformamidei și dioxanului sau folosindu-se un electrolit suport hidrotropic, cum ar fi percloratul de tetraalchilamoniu sulfonat [56]. Sărurile de tetraalchilamoniu sunt solubile în cei mai mulți solvenți polari și chiar în lichide puțin polare cum ar fi cloroformul și clorura de metilen. Unii solvenți polari ca acetonitrilul și DMF combină bine puterea lor de dizolvare pentru ambele componente organice și o varietate de săruri.

Constantele dielectrice și domeniile de potențiale accesibile pentru unii solvenți[a,b] [56]

Solventul	Constanta dielectrică	Electrodul de lucru	Electrodul de referință	Electrolitul suport	Limita anodică, V	Electrodul de lucru	Electrodul de referință	Electrolitul suport	Limita catodică, V
Apă	80	Pt	ESC	$HClO_4$	1,50	HG	ESC	PTBA	−2,70
Metanol	33					Hg	balta de Hg	PTBA	−2,20
H_2SO_4	>84					Hg	balta de Hg	fără	−0,70
CH_3COOH	6,2	Pt	ESC	NaOAC	2,00	Hg	ESC	PTBA	−1,70
CH_3CN	37,5	Pt	Ag/Ag^+	$LiClO_4$	2,40	Pt	Ag/Ag^+	$LiClO_4$	−3,50
DMF	36,7	Pt	balta de Hg	$LiClO_4$	1,50	Hg	balta de Hg	PTBA	−3,50
NMP	32,0	Pt	balta de Hg	$LiClO_4$	1,40	Hg	balta de Hg	PTBA	−3,30
HMPA	30,0	Pt	Ag/Ag^+	$LiClO_4$	0,80	Hg	Ag/Ag^+	$LiClO_4$	−3,60
NH_3	23,0					Hg, Pt	balta de Hg	ITBA	−2,30
$(H_2NCH_2)_2$	12,5					Hg	ENC	ITBA	−2,35
Piridină	13,0	grafit	Ag/Ag^+	$LiClO_4$	1,40	Hg	balta de Hg	$LiClO_4$	−1,70
DMSO	46,7	Pt	ESC	$NaClO_4$	0,70	Hg	ESC	PTBA	−2,80
Sulfolan	44,0	Pt	ESC	$NaClO_4$	2,30	Pt	ESC	$NaClO_4$	−4,00
P.C.	69,0	Pt	ESC	PTBA	1,70	Hg	ESC	PTBA	−2,50
CH_3NO_2	36,7	Pt	ESC	$LiClO_4$	2,70	Hg	ESC	$LiClO_4$	−1,20
THF	7,4	Pt	Ag/Ag^+	$LiClO_4$	1,80	Pt	Ag/Ag^+	$LiClO_4$	−3,60
$(CH_3OCH_2)_2$	3,5	Hg	ESC	PTBA	0,65	Hg	ESC	PTBA	−2,95
CH_2Cl_2	8,9	Pt	ESC	PTBA	1,80	Pt	ESC	PTBA	−1,70

[a] Limita pentru potențialul accesibil pentru un solvent depinde de mai mulți factori cum ar fi: electrolitul suport, materialul electrodic, mărimea și densitatea de curent permisă.

[b] DMF = dimetilformamidă, NMP = N-metilpirolidonă; HMPA = hexametilfosfotriamină; DMSO = dimetilsulfoxid; Sulfolan = tetrametilen sulfolan; P.C. = carbonat de propilenă; THF = tetrahidrofuran; PTBA și respectiv ITBA = perclorat și respectiv iodură de tetrabutil amoniu.

Este de dorit ca solventul să fie lichid într-un interval de temperatură convenabil și ca presiunea de vapori să nu fie prea mare la temperatura care să evite excesul mic de solvent. Acesta nu este un punct important, deoarece electroliza este realizată adesea în sistem închis. O presiune de vapori mare a solventului este neconvenabilă, ea poate fi scăzută de foarte multe ori prin lucrul cu săruri la concentrație ridicată.

Toxicitatea și puterea odorantă a solvenților merită considerație căci alegerea corespunzătoare a solventului potrivit, fac aceste proprietăți puțin obiective. O viscozitate mică este preferabilă atât din punct de vedere al difuziei cât și din considerații practice legate de circulația în celulele de analiză în flux. Totuși, pentru o varietate de scopuri electroanalitice este preferabilă o viscozitate ridicată.

Coeficienții de difuzie în unii solvenți utilizați pentru electroanaliză au fost prezentați de către Sullivan și colaboratorii [62].

Din punct de vedere practic este convenabil să se împartă solvenții în protici și aprotici. Solvenții protici sunt aceia care au protoni (H^+) legați de heteroatomi și includ acizii (acidul sulfuric, acidul acetic, acidul fluorhidric, acidul metansulfonic, acidul trifluoracetic,) solvenții neutri (apa, metanolul, etanolul și alți alcooli care posedă constantă dielectrică coborâtă și putere de dizolvare ridicată a electroliților) și unele baze (amoniacul, metilamina, etilendiamina și unele amine primare și secundare alifatice).

Electrochimia unui produs organic protonat diferă într-o mulțime de cazuri de cea a unei molecule neutre și de aceea tăria acidului necesar pentru protonare trebuie să fie luată în considerație. Acidul sulfuric și acidul acetic, conținând adesea puțină apă, au fost în principal utilizați pentru protonare. Utilizarea în electrochimie a „superacizilor", cum ar fi $SbF_5—SO_2$ sau $SbF_5—HSO_3H$, oferă posibilități interesante, ca dealtfel și mediul puternic protonat oferit de acidul fluorsulfonic.

Solvenții aprotici sunt interesant de folosit într-o multitudine de cazuri unde soluțiile apoase dorite lipsesc sau au proprietăți nedorite. Lipsa protonilor face, în general, simplă elucidarea mecanismului unei reacții de electrod, sau ca produs al primului transfer de electron, un radical ionic este mult mai stabil în mediu aprotic decât în mediu protic și, asemănător, în cazul multor altor intermediari. Adăugarea controlată a unui donor de protoni potrivit sau electrofil (reducători) sau nucleofil (oxidanți) este adesea folosită în determinarea mecanismelor de reacție.

Solvenți aprotici „uscați" conțin în mod obișnuit și mici cantități de apă, care este importantă în special în studiile voltametrice în care concentrația apei și a substratului sunt aproximativ egale. Influența unei anumite concentrații molare a apei depinde de solvent, de electrolitul suport și de substrat.

Fenomenele electrochimice pot fi, de asemenea, simplificate în solvenți organici, în comparație cu soluțiile apoase, datorită rolului puțin important jucat de adsorbție în solvenți organici.

Dintre solvenții aprotici utilizați în experimentele electrochimice pot fi amintiți DMF, NMP, HMPA, piridina, DMSO, sulfolanul, sulfitul de propilen glicol, nitrometanul, nitrobenzenul, carbonatul de propilenă, eteri asemenea THF și 1,2-dimetoxi etanului, clorura de metilen și SO_2

Avantajele mediilor aprotice asupra celor protice pot fi scoase în evidență prin:

— creșterea solubilității;

— lărgirea domeniului obișnuit de potențiale accesibile când se utilizează electroliți suport, săruri cuaternare de amoniu;

— reducerile monoelectronice reversibile pot avea loc întrucât compușii organici sunt sisteme de electroni π conjugați și pot fi reduși la anioni radicalici stabili;

— sensibilitatea tehnicilor în curent alternativ sinusoidal și impulsionale este mai mare decât în apă, deoarece aici sunt șanse mai mari de reversibilitate electrochimică.

Opus acestor avantaje, există și unele dezavantaje:

— dificultatea cauzată de reacția radicalilor sau a ionilor radicalici folosiți în acest mediu neapos sau de prezența neașteptată a donorilor de protoni, incluzând speciile electroactive;

— sărurile de tetraalchilamoniu (Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, PF_6^-, BF_4^-) și sărurile de litiu utilizate datorită solubilității lor mai bune în solvenți organici, pot da adesea efecte de adsorbție specifice. Mai mulți acizi sau baze tari sunt solubile în solvenți aprotici permițând atingerea punctelor extreme ale scalei de pH;

— dificultăți datorate de definirea acidității în solvenți neapoși sau a potențialului de joncțiune lichid ε_{ij}.

O cerință pentru un solvent utilizat în metodologia polarografică și voltametrică este capacitatea sa de a dizolva sărurile ce constituie electrolitul indiferent. Această cerință limitează utilitatea studiilor polarografice și voltametrice în numeroase domenii importante ale cercetărilor termodinamice, cinetice și analitice, ca de exemplu:

— reacții cu solvenți și/sau săruri care constituie electrolitul suport împiedică studiul unui larg domeniu de complecși nesaturați;

— măsurări în solvenți cu rezistență electrică ridicată sau la temperaturi joase nu au fost posibile;

— detecțiile electrochimice în cromatografia cu fază normală, care angajează solvenți organici nepolari au fost excluse datorită rezistenței electrice mari a unui asemenea sistem.

Referitor la utilizarea solvenților pentru realizarea măsurărilor electrochimice și la reacțiile electrochimice în medii neapoase, au fost publicate mai multe review-uri [63, 64].

3.1.7.2. *Alegerea electrolitului suport*

Electrolitul indiferent sau electrolitul suport este consituit din săruri ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase (electroliți tari), acizi minerali și săruri cuaternare de amoniu ușor solubile în apă, amestecuri apă solvent organic sau solvenți organici, prezente în soluțiile supuse măsurărilor polarografice și voltametrice, aflate în exces mare față de specia electroactivă de interes (50—100 ori). Acest electrolit are rolul de a asigura condițiile de desfășurare a regimului staționar sau cvasistaționar de difuziune (înlătură transportul prin migrare), de a asigura menținerea constantă a tăriei ionice a soluțiilor și de a micșora la minim căderile de tensiune pe rezisten-

țele interne ale celulelor electrochimice parcurse de curenții electrici. Când se stabilește compoziția unui electrolit trebuie să fie luați în considerare mai mulți factori [65], și anume:

(*) Soluția trebuie să conțină o concentrație suficientă a speciei conductibile, astfel încât să fie prevenită o cădere ohmică mare pe soluția din celulă, să fie suprimați curenții de migrare și să fie menținuți constanți coeficienții de activitate și coeficienții de difuzie ai speciilor electroactive de interes. Din acest punct de vedere, cele mai potrivite sunt soluțiile de acizi minerali, hidroxizi, săruri ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase, etc.

(**) Componenții electrolitului suport trebuie să fie accesibili într-o formă suficient de pură sau, cel puțin, trebuie să fie îndepărtate impuritățile.

(***) Compoziția electrolitului indiferent trebuie să fie astfel aleasă încât să fie asigurată sensibilitatea și selectivitatea metodei. Electroliții suport necomplexanți permit rar o selectivitate suficientă determinărilor, cu excepția analizei soluțiilor pure. Selectivitatea metodei poate fi îmbunătățită prin utilizarea unui agent complexant potrivit, astfel deplasarea de-a lungul axei potențialelor a undelor depolarizanților prezenți, depinde de stabilitatea complecșilor formați, de compoziția lor și de concentrația agentului complexant.

(****) Când se alege electrolitul suport, de asemenea, trebuie avut în vedere că tăria ionică afectează valoarea intensității curentului polarografic și voltametric și, într-o anumită măsură, chiar valoarea potențialului de semiundă. Efectele sunt acuzate parțial de creșterea viscozității soluției, care cauzează o descreștere a coeficientului de difuzie conform ecuației Stokes—Einstein, $D\eta = \text{const}$, și parțial, deoarece cinetica oxidării amalgamului depinde de natura cationului și anionului sării adăugate, cât și de concentrația lor. În general, înălțimea picurilor polarografice și voltametrice descrește cu creșterea concentrației sării din soluție.

(*****) Trebuie luat în considerare efectul substanțelor superficial active. În general, sensibilitatea determinărilor crește cu descreșterea concentrației substanței superficial-active. Totuși, în anumite cazuri surfactanții pot fi folosiți pentru mascarea interferențelor în soluție prin suprimarea reacțiilor de electrod.

Alături de solvent și de natura materialului electrodic al electrodului de lucru, electrolitul suport delimitează domeniul de potențiale accesibil determinărilor polarografice și voltametrice. Cationii electrolitului suport dirijează în special limita la potențiale negative (catodice) cu condiția ca mediul să nu fie prea acid. Domeniul disponibil cu săruri de litiu și tetraalchilamoniu depinde de solventul utilizat. La folosirea electrozilor de lucru din mercur, în solvenți cu caracter bazic, ionii de tetraalchilamoniu permit atingerea unor potențiale mai negative decât ionii de litiu (−2,5 V vs. ECS). În acetonitril, nitrometan și DMSO, utilizând electrozi din platină, ionii de litiu permit atingerea unor potențiale mai negative. Anionii electrolitului indiferent determină limita accesibilă pentru potențialele pozitive (anodice). În acetonitril anionul ClO_4^- permite atingerea $\varepsilon = +2{,}50$ V vs. ECS, pe când BF_3 și PF_6^-, $\varepsilon = 0{,}000$ V (Ag/Ag^+ în acetonitril, fig. 3.6.) [66].

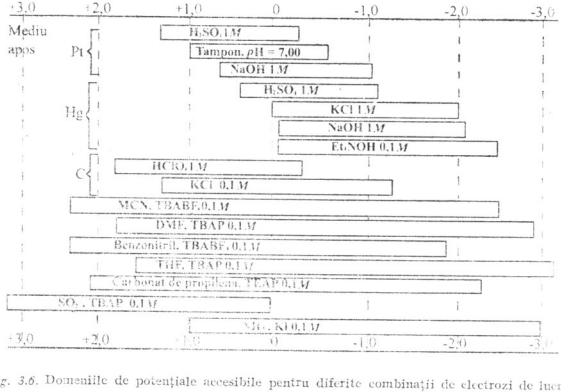


Fig. 3.6. Domeniile de potențiale accesibile pentru diferite combinații de electrozi de lucru și sisteme solvent-electrolit indiferent [66].

3.1.7.3. *Alegerea* pH*-ului optim*

În mediu protogen, protonii sunt implicați în procesele de electrod ale moleculelor organice și, prin urmare, pH-ul soluției trebuie controlat cu atenție. Efectul pH-ului asupra comportării polarografice și voltametrice, în particular, asupra intensității curentului limită de difuzie al compusului supus cercetării, trebuie, de asemenea, să fie studiat în vederea selectării pH-ului optim pentru măsurarea electroanalitică. De asemenea, trebuie verificată stabilitatea complexului ca funcție de pH, acest lucru rezolvându-se simplu, prin înregistrarea secvențială a polarogramelor sau voltamogramelor pe aceeași soluție de testat.

3.1.7.4. *Influența impurităților și necesitatea purificării reactivilor utilizați*

În cadrul tehnicilor polarografice și voltametrice moderne și al voltametriei de stripping electrochimic, ca și în cazul tehnicilor analizei de urme, un rol important îl ocupă curățirea sticlăriei și purificarea reactivilor necesari. Din punct de vedere al materialului din care este confecționată vesela electroanalitică și cea pentru prepararea și păstrarea soluțiilor stoc, trebuie soluții foarte diluate, deoarece sunt adsorbite puternic pe ea. Dacă totuși

se folosește veselă din sticlă ca trebuie să fie curățită perfect. Pentru soluții foarte diluate este mai bine să se folosească veselă din cuarț, teflon sau alt material plastic adecvat, bine curățită înaintea efectuării măsurării.

O altă cerință de bază o constituie utilizarea unui solvent pur, în cele mai multe cazuri. Demineralizarea apei cu schimbători de ioni nu este recomandată, deoarece impuritățile neionice rămân în apa demineralizată și, în plus, și rășina schimbătoare de ioni poate elibera substanțe organice. Prima etapă de demineralizare și distilare a apei se efectuează într-un aparat din sticlă și a doua etapă are loc într-un aparat confecționat din cuarț cu adăugare de $Ba(OH)_2$ sau a unei soluții alcaline de $KMnO_4$.

Din punctul de vedere al determinărilor prin voltametrie de stripping potențiometric, impuritățile din solvent și din electrolitul suport sunt metalele grele și metalele tranziționale. Purificarea acestor soluții prin electroliză cu electrozi de mercur cu suprafață mare este satisfăcătoare în multe cazuri, cu condiția ca soluțiile să nu fie acide. Ca electrozi auxiliari, în acest caz de cele mai multe ori sunt utilizați electrozi din grafit sau de Pt, separați de soluția electrolizată prin intermediul unei diafragme.

Mulți acizi și baze pot fi purificați prin distilare izotermă într-o instalație din cuarț, la fel și substanțele suficient de volatile (HCl, NH_3) pot fi purificate prin distilare. Se pot folosi și metodele cromatografice preparative și de extracție, dar aici apare pericolul contaminării cu substanțe organice (de exemplu, cele eliberate din rășini, reactivi organici utilizați în extracție, solvenți organici etc.). Dacă se folosesc astfel de metode, ele trebuie cuplate cu alte metode cu ajutorul cărora se înlătură impuritățile organice, de exemplu, după extracție substanța este recristalizată, distilată etc. În unele cazuri, în special când sunt folosiți electroliți suport cu caracter complexant, care conțin compuși organici, este important să se purifice perfect soluția. Atunci este avantajos uneori să se schimbe soluția după pre-electroliză și să se dizolve depozitul format într-un alt electrolit suport.

Problema purității reactivilor necesari poate fi minimalizată uneori prin efectuarea determinărilor într-o topitură a substanței de analizat, dacă acest lucru este posibil, în locul unei soluții.

3.1.7.5. *Necesitatea dezoxigenării soluțiilor înaintea efectuării experimentului electroanalitic*

Prezența oxigenului în soluțiile supuse măsurărilor polarografice și voltametrice cauzează o multitudine de efecte nedorite pentru multe măsurări electroanalitice [66].

Oxigenul dizolvat în soluția de analizat este obligatoriu să fie îndepărtat, deoarece acesta este redus în două etape pe suprafața electrodului picător sau staționar de mercur. Prima etapă implică reducerea oxigenului la apă oxigenată și/sau ioni hidroxil [66]:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \text{ (în mediu acid)} \qquad (3-42)$$

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2HO^- \text{ (în mediu neutru sau alcalin)} \qquad (3-43)$$

cu $\varepsilon_{1/2} \approx -0{,}200$ V ÷ $-0{,}500$ V vs. ECS.

A doua etapă de reducere implică reducerea oxigenului la ionul hidroxil și apă:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \text{ (în mediu acid)} \qquad (3-44)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4HO^- \text{ (în mediu neutru sau alcalin)} \qquad (3-45)$$

cu $\varepsilon_{1/2} = -0{,}500$ V la $-1{,}300$ V vs. ECS.

Cele două etape de reducere a oxigenului pe electrozi de mercur, descrise prin intermediul ecuațiilor (3—42) — (3—45) sunt ilustrate prin voltamogramele prezentate în figura 3.7.

Este evident că cele două complicații produse de reducerea oxigenului pot deranja reacția de electrod dacă acesta nu este îndepărtat din soluția supusă măsurării polarografice și voltametrice.

Așa cum s-a precizat anterior, o analiză consecventă, sensibilă, reproductibilă și fără dificultăți, necesită adesea îndepărtatea oxigenului dizolvat din matricea analitică, înainte de analiza probei (efectuarea măsurării polarografice sau voltdmetrice). Prin oxigen dizolvat se înțelege acea stare în care oxigenul este incorporat fizic în matricea soluției, fie doar de către solvent, fie de alte molecule dizolvate și nu acele cazuri în care oxigenul este legat chimic de alte specii din soluție.

Multe măsurări electroanalitice pot fi îmbunătățite semnificativ din punctul de vedere al sensibilității, preciziei și limitei de detecție, atunci când experimentele se realizează în mediu dezoxigenat.

Procedeele de dezoxigenare existente în prezent sunt unele de la relativ simple la cele laborioase și pot fi clasificate în: metode la vid, metode fizice de purificare și metode chimice. Dezoxigenarea la vid este una dintre cele mai utilizate pentru îndepărtarea oxigenului dintr-o soluție [67—72], caz în care se produce reducerea presiunii până ce soluția permite gazelor dizolvate să fie eliminate din soluție și apoi îndepărtate de către pompa de vid. Se consideră că acest procedeu este mai eficient dacă se repetă într-o serie de cicluri scurte decât dacă se aplică o singură perioadă mai lungă de evacuare, deoarece cea mai mare scădere a concentrației oxigenului în unitatea de timp de evacuare este atinsă pe parcursul primei perioade a fiecărui ciclu de evacuare [67, 71, 73]. Cantitatea totală de oxigen eliminată într-o serie de cicluri scurte este cumulată. Cercetătorii au folosit gaz inert pentru purificare fie înainte [74], fie după aplicarea vidului [73, 75—77], pentru a scăpa de oxigenul dizolvat în soluții.

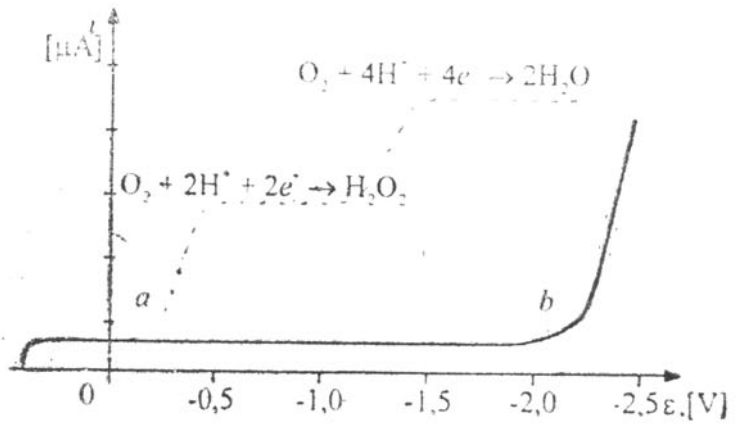


Fig. 3.7. Voltamogramele corespunzătoare reducerii O_2 pe electrodul picător de mercur, în K_2SO_4 0,1 mol · L^{-1}, în: *a* — soluție din care nu a fost îndepărtat O_2; *b* — soluție din care a fost îndepărtat oxigenul.

Unul dintre procedeele cel mai des utilizate este purificarea prin barbotarea unui gaz inert fără aplicarea suplimentară de vid (calea fizică). Drept gaze de purificare prin barbotare sunt folosite N_2 [72—76, 78—77], Ar [88—90] sau He [68, 83, 91]. Purificarea cu un gaz inert reduce concentrația oxigenului dizolvat în soluție în concordanță cu legea lui Henry, descrisă de ecuația:

$$p = KS, \tag{3—46}$$

unde p reprezintă presiunea oxigenului de deasupra soluției; K — constanta lui Henry; S — solubilitatea oxigenului în soluție. Solubilitatea oxigenului este direct proporțională cu presiunea parțială a oxigenului în soluție. De obicei sunt suficiente câteva minute (adică 10—30 min), dar în unele cazuri timpul de purificare devine îndelungat. De exemplu, Baugh prezintă dezoxigenarea soluțiilor de H_2SO_4 și $HClO_4$ timp de 16 ore, înainte de studierea comportării electrochimice a plumbului în aceste medii [85—87]. Această purificare îndelungată a fost necesară pentru a minimaliza curenții de reducere a oxigenului. În unele probe, cum ar fi apa minerală, în care pH-ul acesteia este determinat de componentele volatile (de exemplu, CO_2), purificarea cu gaz inert poate provoca modificări de pH [92]. Asemenea modificări de pH au fost prevenite folosind un procedeu în care îndepărtarea CO_2 din probă a fost prevenită prin dezoxigenarea cu un amestec de N_2 și CO_2 cu presiunea partială a CO_2 ajustată pentru a menține un pH constant în apa naturală. Analizele polarografice pot fi conduse astfel la pH-ul natural al apei.

Pentru îndepărtarea pe cale chimică a oxigenului se pot folosi agenți de reducere puternici, asemenea sulfatului de crom [94—96], sulfatului de vanadiu, [89], hidrazinei [90, 99—101] și sulfitului de sodiu [89, 90, 99, 100] care se adaugă soluției supuse măsurării polarografice și voltametrice.

Hidrazina reacționează cu O_2 dizolvat pentru o forma apă și azot, conform ecuației:

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O \tag{3—47}$$

iar sulfitul de sodiu, conform ecuației:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 \tag{3—48}$$

În general sulfitul se folosește la sisteme de distilare la presiuni reduse (sub 1500 psi) [100, 101], deoarece la presiuni de fierbere mai mari se poate forma H_2S și SO_2 cu acțiune corozivă, iar hidrazina a fost considerată ca un posibil cancerigen. Pentru a înlătura dezavantajele utilizării sulfitului de sodiu și ale hidrazinei, s-a încercat să se găsească un agent de dezoxigenare care să înlocuiască ambii compuși [99—101], lucru nereușit până în prezent.

3.2. INSTRUMENTAȚIA FOLOSITĂ ÎN TEHNICILE POLAROGRAFICE ȘI VOLTAMETRICE

Instrumentația de bază necesară experimentelor electrochimice la potențial controlat este relativ ieftină și disponibilă comercial. Printre necesitățile acestei instrumentații trebuie incluse neapărat : o celulă electrochimică (sistem cu trei electrozi : de lucru, de referință, auxiliar), un analizor voltametric (constând dintr-un circuit potențiostatic și un generator de rampe de potențial) și un înregistrator $x—y—t$ sau un computer (fig. 3.8). Analizoarele voltametrice moderne sunt suficient de multilaterale pentru a fi folosite în mai multe moduri de operare. În funcție de experimentul specific ce trebuie realizat, pot fi necesare și alte componente. De exemplu, este de dorit folosirea unei cuve faradaice atunci când se lucrează cu ultramicroelectrozi. De asemenea, trebuie avut în vedere ca sistemul să fie plasat într-o cameră lipsită de interferențe electrice majore, de vibrații și de fluctuații mari de temperatură.

3.2.1. Celula electrochimică

Reacțiile electrochimice necesare determinării unor specii chimice electroactive se produc într-o celulă electrochimică. În cadrul tehnicilor polarografice pot fi folosite atât celule electrochimice cu doi electrozi, cât și celule cu trei electrozi. Tehnicile electrochimice moderne utilizează însă un principiu de operare cu trei electrozi, caz în care minimalizarea căderii ohmice pe celulă este asigurată dacă electrodul de referință este așezat în probă cât mai aproape posibil de electrodul de lucru. Pentru cele mai multe studii electrochimice este adecvată o celulă convențională,

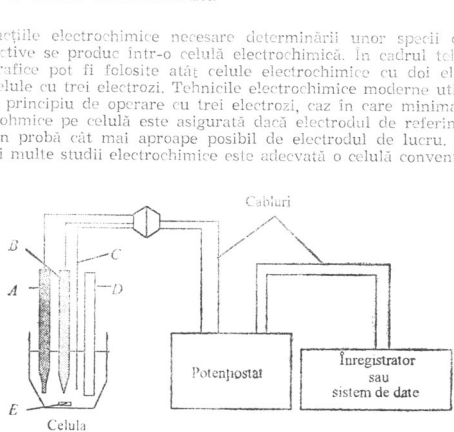


Fig. 3.8. Reprezentarea schematică a componentelor principale ale unei instalații pentru realizarea unui experiment electrochimic la potențial controlat : *A* — electrod de referință ; *B* — electrod de lucru ; *C* — electrod auxiliar ; *D* — tub pentru barbotarea gazului ; *E* — agitator magnetic.

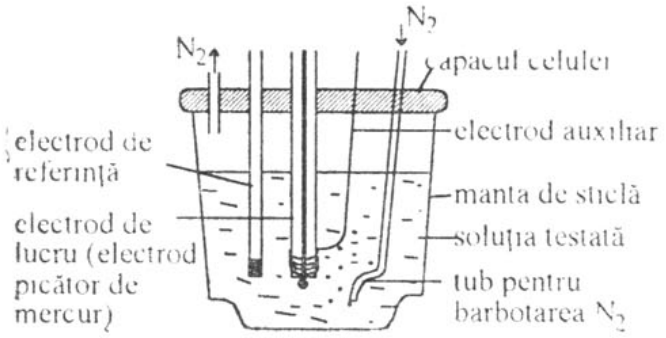


Fig. 3.9. Celula electrochimică convențională cu trei electrozi în măsurările polarografice și voltametrice moderne.

al cărui volum poate fi de 5—10 mL (fig. 3.9.). O diferență de potențial este aplicată între electrodul auxiliar și electrodul de lucru și intensitatea curentului produs prin oxidarea sau reducerea analitului este măsurată la electrodul de lucru. Față de electrodul de referință se măsoară potențialul aplicat electrodului de lucru sau electrodului auxiliar. Un amplificator în potențiostat utilizează acest feedback spre a compensa căderile *IR* mici pe celulă prin creșterea potențialului electrodului auxiliar.

Electrozii auxiliari sunt confecționați uzual din platină, cărbune sticlos, mercur sau grafit. Materialul utilizat pentru realizarea electrodului auxiliar nu este critic, dar totuși trebuie realizat din materiale care să fie inerte în acizi tari, baze tari și solvenți organici.

Măsurările prin voltametrie de stripping electrochimic se efectuează într-o celulă electrochimică asemănătoare constructiv cu cea din figura 3.9., aceasta conținând în plus o bară acoperită cu teflon pentru agitarea mecanică a soluției, fiind plasată pe fundul celulei sub electrodul de lucru.

Materialul din care este confecționată celula in aceste situații, trebuie să fie cuarțul sau teflonul pentru a preveni astfel erorile provenite din contaminare și adsorbție.

În figura 3.10. este prezentat un stand cu celulă electrochimică, disponibil comercial, capabil să efectueze analize polarografice și voltametrice la electrodul picător de mercur, electrodul de mercur cu picătură suspendată și electrozi solizi.

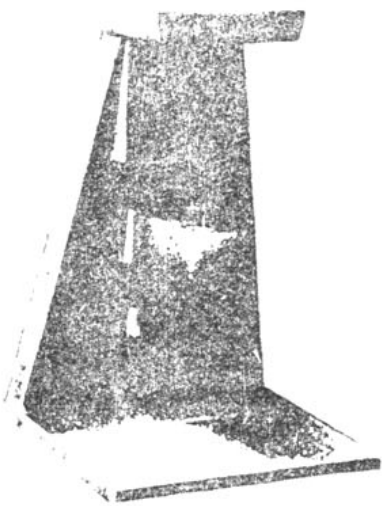


Fig. 3.10. Celulă polarografică și voltametrică disponibilă comercial. (Prin amabilitatea EG& G-Princeton Applied Research.)

Pentru a evita contaminarea soluției de probă, electrodul de referință este separat de probă printr-o punte intermediară.

Construcția exactă a celulei și materialul utilizat pentru construcție sunt selectate în conformitate cu experimentul și cu natura probei. Construcțiile diferă ca mărime, posibilități de control a temperaturii, regim de agitare. În ultimii ani, atractive au devenit celulele cu strat subțire, cu grosimea mai mică decât 10 μm la suprafața electrodului. Volume mici de probă pot fi utilizate atunci când se folosesc ultramicroelectrozi și microcelule fabricate litografic pe siliciu. De asemenea, au fost construite și celule speciale pentru analiza în flux, care sunt utilizate pentru aplicații on-line.

3.2.2. Electrozi de lucru

Electrozii de lucru sau electrozii indicatori folosiți în cadrul tehnicilor polarografice și voltametrice sunt electrozii pe suprafața cărora se produc reacțiile electrochimice de oxidare sau de reducere a speciilor electroactive din soluțiile în care aceștia sunt imersați, sub acțiunea potențialului controlat aplicat [92, 93].

Cel mai important factor în cadrul tehnicilor voltametrice îl constituie alegerea materialului pentru realizarea electrodului de lucru. În acest sens sunt disponibile o multitudine de materiale, dar cel mai adesea sunt utilizate mercurul, cărbunele sticlos, platina, aurul, pasta de cărbune și iridiul. Nu cu mulți ani în urmă au fost începute și realizate o multitudine de cercetări asupra electrozilor acoperiți și asupra electrozilor modificați chimic, care însă nu sunt disponibili comercial și nici nu sunt utilizați pentru determinarea elementelor.

Deoarece nici un material electrodic nu poate fi utilizat pentru toate aplicațiile voltametrice, este necesar să se selecteze cel mai bun material din această varietate de posibilități disponibile. În tabelul 3.4. sunt prezentate șase variabile care afectează alegerea unui material electrodic și motivul pentru care aceste variabile sunt importante. Deoarece materialul electrodic afectează precizia, acuratețea, rezoluția, limitele de detecție, domeniul de lucru, liniaritatea calibrării și evaluarea directă a probelor, selectarea celui mai bun material electrodic este foarte importantă. O evaluare a șase materiale electrodice, având în vedere cele șase variabile, este prezentată în tabelul 3.5., iar în figura 3.11. sunt ilustrate domeniile de potențiale accesibile unor electrozi de lucru confecționați din cărbune sticlos, mercur, aur și platină în medii apoase acide, neutre și bazice.

Tabelul 3.4.

Variabile care afectează alegerea materialului pentru realizarea electrodului de lucru [93]

Variabila	Comentarii
1. Potențialul catodic/anodic	Potențialul de semiundă al analitului trebuie să se situeze în interiorul acestui domeniu
2. Reproductibilitatea suprafeței	Acuratețea analitică și precizia depind direct de aria suprafeței electrodului. Mai dificil se reproduce la electrozi solizi.
3. Selectivitatea	Reacțiile electrochimice de suprafață și vitezele reacțiilor electrochimice reduc rezoluția prin suprapunerea picurilor.
4. Semnalul de fond	Mărimea efectelor reacțiilor de la suprafața electrodului în încărcarea stratului dublu. Înălțimea semnalelor de fond produce o detecție slabă.
5. Disponibilitatea	Materialele care sunt greu de obținut vor limita nefavorabil un electrod.

Electrozii de lucru pot fi electrozi cu suprafață reînnoibilă de tipul electrodului picător de mercur (EMP), electrozi staționari (de tipul electrodului cu picătură suspendată sau sprijinită, electrozilor film de mercur

Tabelul 3.5.

Compararea unora dintre cele mai utilizate materiale electrodice pentru analizele voltametrice [93]

Material electrodic	Limita catodică	Limita anodică	Reproductibilitatea suprafeței	Semnal de fond	Selectivitatea	Disponibilitatea	Comentarii generale
1	2	3	4	5	6	7	8
Mercur	+[1]	—	+	+[2]	+	+	[6]
Cărbune sticlos	0	+	0	0[3]	+	+	[7]
Pastă de cărbune	0	+	0	0[3]	+	0	[8]
Platină	—	+	—	—[4]	0	+	
Aur	—	+	—	0	+	+	[9]
Iridiu	—	+	—	0	+	—[5]	[9]

+ foarte favorabil; 0 favorabil; — cel mai puțin favorabil; [1] materialul electrodic cel mai bun pentru analiții reductibili; [2] semnalul de fond cel mai redus pentru tehnicile cu impulsuri; [3] suprafața electrochimică cea mai mare a electrozilor solizi; [4] potențialul cel mai mare pentru interacțiile oxidice de suprafață; [5] nedisponibil uzual ca electrod comercial; [6] mercurul este toxic și necesită protecție potrivită când este manipulat; [7] materialul electrodic solid cel mai bun pentru analiții oxidabili; [8] liantul se dizolvă în cei mai mulți solvenți organici; [9] cel mai bun material electrodic pentru electrozii acoperiți cu mercur

sau electrozilor solizi din metale nobile sau diferite tipuri de cărbune) sau electrozi rotitori.

A. Electrodul picător de mercur. Acest electrod reprezintă electrodul indicator sau electrodul del ucru în cadrul tehnicilor polarografice, fiind folosit pentru prima dată de către Kučera (1920) în scopul realizării unor studii electrocapilare. Acest electrod constă dintr-un tub capilar din sticlă cu diametrul interior de 20—100 μm, lungimea de 15 cm, prin care curge mercur cu debit constant dintr-un rezervor. La extremitatea inferioară a capilarului se formează picături de mercur atunci când diferența de nivel dintre extremitatea inferioară a capilarei și nivelul mercurului din rezervor este suficient de mare, picături care se desprind la intervale egale de timp cuprinse între 1 și 6 secunde.

Electrodul picător de mercur prezintă o serie de avantaje care-l fac utilizabil în polarografie, ca de exemplu [94—96]:

a) Suprafața picăturii de mercur este foarte mică, perfect netedă și continuu reînnoibilă în timp datorită curgerii și picurării mercurului. Cantitatea de sarcină electrică necesară încărcării picăturii (polarizării ei) este foarte mică, deci picătura este ușor polarizabilă.

b) Deoarece mărimea picăturii este foarte mică, doar o cantitate foarte mică de probă reacționează pe durata măsurării. Deoarece canti-

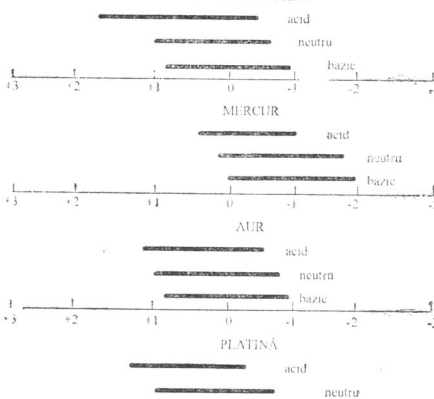


Fig. 3.11. Domeniile de potențiale accesibile unor electrozi de lucru în medii apoase acide, neutre și bazice.

tatea reacționată este nesemnificativă, polarografia este considerată o tehnică nedistructivă.

c) Suprafața electrodului reînnoindu-se periodic după desprinderea fiecărei picături de mercur, fenomenele care se petrec pe suprafața electrodului decurg neinfluențate de cele care au avut loc pe picătura precedentă, repetându-se identic și pe picăturile următoare. Datorită reînnoirii suprafeței, electrodul nu este supus pasivării sau otrăvirii. Intensitatea curentului de electroliză este independentă de durata electrolizei pentru $t > \tau$.

d) Intensitatea curentului de electroliză este foarte mică, de ordinul microamperilor și, deci cantitatea de substanță care se transformă în reacția de electrod este neînsemnată, motiv pentru care înregistrarea unei curbe $i = f(\varepsilon)$ poate fi repetată de mai multe ori pe aceeași soluție, obținându-se rezultate perfect reproductibile.

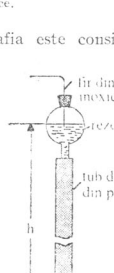


Fig. 3.12. Electrodul picător de mercur.

e) Supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur permite atingerea unor potențiale mai negative decât oricare alt metal electrodic, înainte de a începe reducerea ionilor de hidrogen, extinzând domeniul catodic al electrodului picător de mercur în soluții acide, fără intervenția ionilor de hidrogen.

f) Electrodul fiind caracterizat de un volum foarte mic, în procesul de electrod se consumă o cantitate neglijabilă de substanță electroactivă, el devenind un electrod ideal pentru microanaliză.

g) Un număr mare de metale se dizolvă ca amalgam în mercur. Prin aceasta se garantează îndepărtarea produșilor de electroliză de pe suprafața electrodului.

h) Mercurul se comportă ca un electrod inert în majoritatea soluțiilor. Acesta reacționează specific cu un număr limitat de anioni și specii organice, permițând analiza acestor materiale în prezența altor specii.

i) Caracterul nobil al mercurului face posibilă obținerea de potențiale pozitive și folosirea electrodului ca electrod redox, neatacabil pentru procese de oxido-reducere, deoarece permite decurgerea nestânjenită a proceselor catodice și anodice pe suprafața sa.

Singurul dezavantaj al electrodului de mercur este domeniul său anodic limitat. Oxidarea mercurului are loc la aproximativ +0,40 V vs. ESC, împiedicând analiza materialelor care sunt oxidate la potențiale mai pozitive. Cu ajutorul electrodului picător de mercur se pot studia procesele de electrod în domeniul de potențiale cuprins între +0,400 V și −2,60 V vs. ESC. La potențiale mai pozitive decât +0,40 V, așa cum s-a precizat, se ajunge la dizolvarea anodică a mercurului din electrod, iar la potențiale mai negative decât −2,60 V vs. ESC, se ajunge la descompunerea reductivă a apei sau a altui tip de solvent. Electrodul picător de mercur este caracterizat prin intermediul a doi parametri caracteristici: viteza de curgere a mercurului din capilară sau debitul masic al capilarei, q, exprimat în $mg \cdot s^{-1}$ și timpul de picurare sau timpul de viață al unei picături τ, exprimat în secunde.

B. Electrozi staționari de mercur. Dintre toate tipurile de electrozi, electrozii de mercur sunt cei mai frecvent utilizați în determinările polarografice și voltametrice datorită proprietăților electrochimice avantajoase ale acestora, în special datorită lărgimii domeniului de potențiale catodice.

Construcția electrozilor staționari de mercur a suferit o dezvoltare deosebită în ultimii ani. Inițial au fost utilizați electrozii picători de mercur obișnuiți, prevăzuți cu un robinet întrerupător din sticlă între capilară și rezervor. Prin închiderea robinetului la un anumit moment dat, o picătură de mercur este stabilizată la orificiul capilarei imediat înainte de detașare [97]. Reproductibilitatea mărimii picăturii este, bineînțeles, modestă la acest tip de electrod.

Un alt electrod staționar de mercur a fost cel realizat sub formă de cupă de mercur, confecționat dintr-o mică cupă din sticlă cu un contact inclus (uzual din Pt), care este acoperit cu mai multe picături de mercur. Volumul și aria suprafeței sunt prea mari, rezultând din aceasta o descreștere a sensibilității și selectivității măsurărilor (difuzia slabă din interiorul mercurului cauzează lățirea picurilor). Din acest motiv, electrodul cupă de mercur nu este foarte potrivit pentru determinări de stripping implicând formarea de amalgam.

În unele cazuri a putut fi utilizat un electrod picător de mercur cu timp de viață foarte lung al picăturii (peste 18 min), astfel încât întreaga măsurare să fie efectuată pe o singură picătură.

Electrozii staționari de mercur sunt cei mai frecvent utilizați în practica voltametrică, în special în voltametria de stripping electrochimic și ei pot fi împărțiți in trei clase:

a. electrozi de mercur cu picătură suspendată cu capilară din sticlă (HMDE—EMPS) sau sprijinită (SMDE—EMPS);

b. electrozi de mercur cu picătură staționară pe un suport metalic de grafit;

c. electrozi staționari sub formă de film de mercur pe un suport solid (metal nobil sau grafit).

Toate cele trei tipuri de electrozi staționari de mercur prezintă o serie de avantaje, dar și dezavantaje, iar alegerea unuia sau a altui tip depinde de scopul pentru care va fi utilizat.

La electrozii de tipul *a.* picătura de mercur este suspendată de o coloană de mercur dintr-o capilară cu un rezervor din care mercurul este presat (împins) cu ajutorul unui șurub micrometric sau a unui ac [98, 99]. Uneori șurubul micrometric a fost înlocuit cu o microbiuretă (de exemplu, tip Agla) la care a fost conectat un adaptor cu capilară. Capilara este, în mod obișnuit, dreaptă și menținută verticală cu orificiul liber în jos. Uneori, ca totuși este indoită sub formă de U, cu orificiul liber orientat în sus (SMDE) sau in jos (HMDE) (fig. 3.13.). Capilara trebuie să fie menținută vertical, deoarece o deviație de 5° va cauza o modificare în mărimea picăturii, ceea ce înseamnă o creștere a înălțimii până la 7%.

O caracteristică a acestui tip de electrozi o constituie reproductibilitatea mărimii picăturii care este asigurată prin rotirea șurubului micrometric cu un anumit număr de grade sau prin apăsarea pistonului pe o anumită lungime, acuratețea depinzând de cantitatea constantă de mercur presată din rezervor. Reproductibilitatea dimensiunilor picăturii poate fi afectată de imprecizia șurubului micrometric și de pătrunderea aerului în rezervor.

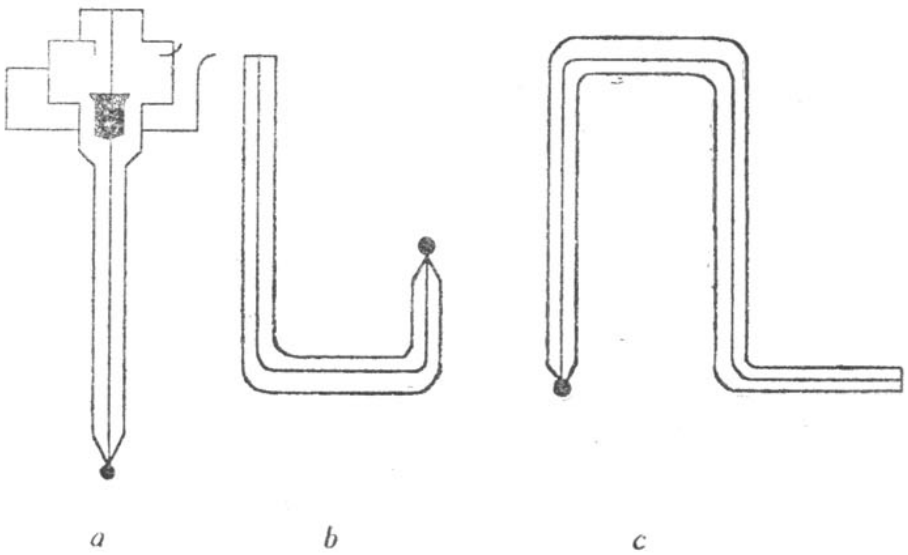


Fig. 3.13. Electrozi capilari de mercur cu picătură suspendată sau sprijinită.

Umplerea reproductibilă a rezervorului de mercur, acoperirea peretelui interior al capilarei cu un film hidrofob și controlul termostatat al întregului sistem sunt operații absolut necesare.

Rezultatele obținute cu aceste tipuri de electrozi staționari din mercur sunt reproductibile în soluții neutre și acide, domeniul de potențiale în aceste medii fiind cuprins între $-0{,}100$ și $-1{,}200$ V vs. ESC. La potențiale mai negative tensiunea superficială a mercurului scade, soluția pătrunde în interiorul capilarei și picătura de mercur se desprinde.

Pereții interiori ai capilarei pot fi acoperți cu un strat hidrofob care împiedică scurgerea soluției de-a lungul pereților capilarei. Prezența soluției cauzează întreruperea coloanei de mercur în capilară sau desprinderea picăturii de mercur. Ca material hidrofob se utilizează un fel de ulei siliconic sau dimetil diclor silan. Stratul de acoperire poate fi ușor deteriorat mecanic, de exemplu prin atingerea lui și poate fi dizolvat ușor în soluții alcaline și solvenți organici. În aceleași condiții este mai bună utilizarea unei capilare din sticlă cu diametrul foarte mic [100, 101], siliconizarea în acest caz nemaifiind necesară.

Electrozii de tipul *b*, sunt cei formați de electrozii staționari de mercur cu picătură staționară pe suport metalic sau de grafit. Conform designului lui Gerrsher [171], picăturile de mercur dintr-o capilară polarografică vor fi colectate cu ajutorul unei linguriță mici și aplicate pe un contact din platină a cărui suprafață a fost curățită și amalgamată anterior. Contactul este, în marea majoritate a cazurilor, din platină [102—104], argint [103, 104] sau aur [105]; grafitul pretratat potrivit este, de asemenea, frecvent utilizat [87]. Când se alege un metal din care se face un contact trebuie luată în considerație stabilitatea sa în mercur, umezirea cu mercur, inerția, posibilitatea formării complecșilor intermetalici cu mercurul și/sau cu anumite metale de determinat. Unele dintre aceste aspecte sunt rezumate în tabelul 3.6., pentru metalele cel mai frecvent utilizate. Mercurul, în mod obișnuit este depozitat electrolitic pe contact dintr-o soluție de sare mercurică.

Tabelul 3.6.

Proprietățile metalelor utilizate drept contacte la electrozi staționari de mercur [106]

Metalul	Solubilitatea în Hg (18—25°C), %	Volți	Compuși metalici cu
Pt	0,03	0,100	Zn, Sb, Sn
Ag	0,05	0,950	Cd, Zn
Au	0,01	0,800	Cd, Sn, Mn, Zn

Pentru a se evita erorile de funcționare ale electrodului, suprafața contactului trebuie să fie complet acoperită cu mercur; dacă o suprafață foarte mică rămâne neacoperită, descrește considerabil supratensiunea hidrogenului, cauzând astfel micșorarea domeniului de potențiale utilizabil și distorsiuni pe curbele $i = f(\varepsilon)$.

În mod obișnuit contactul unui astfel de electrod este confecționat dintr-un fir de platină. Un design satisfăcător al acestuia este cel al lui

Underkofler și Shain [107]. Un fir din platină cu diametrul de 0,2 — 0,4 mm este introdus într-un tub din sticlă, puțin sub nivelul sticlei și polizat, apoi firul este atacat cu apă regală la o adâncime de aproximativ 0,1 mm din stratul de sticlă (fig. 3.14) și o picătură de mercur este depozitată pe el. În acest fel stabilitatea mecanică a picăturii este îmbunătățită considerabil, dacă electrodul va putea fi rotit.

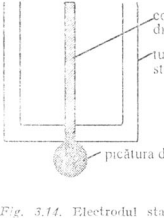


Fig. 3.14. Electrodul staționar de mercur cu contact de platină.

Altă modificare mecanică a fost propusă de către Jensowsky [104], care a folosit un tub din sticlă cu un fir de platină cu diametrul de 0,3 mm pe mijloc și îndoit sub forma unui cârlig. Este avantajos să se folosească o sticlă moale pentru acoperire, deoarece aceasta are un coeficient de dilatație termică similar cu cel al platinei pe durata încălzirii/răcirii. Pe lângă aceasta, sticla moale poate fi tratată la o temperatură scăzută, lucru care nu strică firul interior din platină. Contactul din platină, de asemenea, poate fi încrustat în rășină epoxidică sau într-un material plastic potrivit. Prepararea este foarte ușor de realizat, dar contactul din platină poate fi stricat, iar electrodul poate fi uzat în medii în care sticla este corodată, de exemplu, acidul fluorhidric [108].

Un aspect foarte important din punct de vedere al funcției electrodului, de exemplu, al calității învelișului de mercur, este condiția suprafeței platinei. Udarea platinei cu mercur (acoperirea) este slabă deoarece suprafața oxidată împiedică amalgamarea. Acest strat este îndepărtat mecanic (zdrobire, polizare), prin acțiunea acizilor minerali, sau electrochimic (prin polarizare catodică în acid percloric etc.). Exactitatea procedurii depinde de mărimea contactului și de forma sa.

Electrozii cu contacte din grafit sau aur sunt relativ mai puțin frecvent utilizați, deși ei pot înlocui platina în anumite cazuri [105, 108]. Ambele metale sunt ușor de amalgamat și nu necesită un pretratament prea complicat decât spălarea cu acizi minerali. Totuși, curbele de polarizare măsurate sunt oarecum distorsionate datorită metalului din contact dizolvat în mercur și atunci când sunt deranjate de formarea compușilor intermetalici cu anumite metale. Acești electrozi au o stabilitate excelentă și poate fi tolerată creșterea curentului și din această cauză ei sunt utilizați cu succes în oscilopolarografie [110, 111].

Electrozii de tipul *c.* sunt electrozii staționari sub formă de film de mercur. Așa cum s-a arătat anterior, dacă volumul mercurului pe electrod descrește fără o scădere a ariei suprafeței active, se obține o creștere a concentrației amalgamului după un anumit timp de electroliză și astfel este asigurată creșterea sensibilității. Acest fapt este utilizat practic la electrozii film de mercur (MFE), care sunt electrozi ce constau dintr-un suport inert acoperit cu un strat de mercur; grosimea filmului, în general, variază între 1 și 100 μm. Într-un astfel de strat subțire distribuția uniformă a concentrației metalului depozitat este asigurată substanțial mai bine decât cu electrozii picători de mercur și redizolvarea în soluție este de asemenea mai rapidă, rezultând o rezoluție superioară.

În mod obișnuit suportul inert este construit din platină sau argint [112, 113], dar cel mai frecvent din grafit [113] sau din cărbune sticlos [114].

Alături de electrozii film de mercur cilindrici obișnuiți sau filiformi (cu lungimea de 1—2 cm și un diametru de 0,5—0,8 mm) sunt utilizați, de asemenea, electrozi plani, în special sub forma unui disc rotitor acoperit cu mercur.

Suprafața suportului este relativ mare la MFE și astfel o mare importanță trebuie acordată spălării și acoperirii sale cu mercur. Curățirea metalului inert este susținută și discutată anterior. Materialele din grafit, în mod obișnuit, sunt curățate mecanic. Când electrodul este sub formă de disc el este cel mai bine tratat prin polizare.

Mercurul este depozitat pe o suprafață perfect curățită de fiecare dată prin electroliză dintr-o soluție de sare mercurică sau, în condiții potrivite, filme de mercur bine definite se pot obține prin simpla cufundare a electrodului în mercur. La electroliză, condițiile sunt astfel asigurate, încât mărimea densității de curent să fie de 10—50 mA/cm² [97]. Cele mai potrivite grosimi ale filmului de mercur sunt de aproximativ 1—3 μm. Supratensiunea hidrogenului față de mercur, în aceste condiții, este de —0,8 V.

În ciuda avantajelor prezentate de MFE, pot apărea anumite complicații, ca de exemplu, slaba reproductibilitate și stabilitate a electrodului, datorate neuniformității filmului de mercur și dificultății menținerii lui sub formă activă pentru un anumit interval de timp. Îndată ce filmul este expus la aer, proprietățile sale inițiale se schimbă și devin nereproductibile. Cu toate că poate fi calculată grosimea filmului, frecvent se fac observații la microscop spre a se vedea dacă actualmente filmul este compus din picături și nu dintr-un strat continuu [97]. Datele din literatură arată că o zecime din mercur este prezentată sub formă de picături mici [97]. Situația poate fi adesea îmbunătățită prin evoluția intensă a hidrogenului. Alți autori recomandă adăugarea ionilor mercurici direct în soluția de analizat și depozitarea filmului de mercur simultan cu metalul de determinat [97].

Electrodul picător de mercur a fost esențial pentru punerea la punct și dezvoltarea tehnicilor polarografice încă din momentul folosirii sale de către J. Heyrowsky, în urmă cu peste 75 de ani. Între timp au apărut schimbări și evoluții destul de rapide în ceea ce privește instrumentația electronică de laborator, legat de electrod nu au apărut schimbări fundamentale în ceea ce privește electrodul picător de mercur, în sensul creșterii sensibilității. Prin urmare, curbele intensitate — potențial (polarograme) au fost obținute cu electrodul continuu crescător sub acțiunea gravitației.

Apariția în anii '50 a electrodului de mercur cu picătură suspendată [99], a marcat o nouă etapă în dezvoltarea electrodului picător de mercur, care a afectat fundamental multe idei comune asociate polarografiei în curent continuu, polarografiei impulsionale sau altor tehnici polarografice. Astfel, în anul 1980 [95] firma americană EG&G Princeton Applied Research a lansat electrodul de mercur cu picătură staționară model 303 care este înrudit cu electrodul picător de mercur convențional prin aceea că incorporează un rezervor de mercur și o capilară prin care mercurul curge sub formă de picături. Ansamblul electronic incorporează o valvă prinsă într-un solenoid, care permite să fie stopată curgerea mercurului la inter-

vale de timp selectate, pentru a produce, la extremitatea inferioară a capilarei, mai degrabă o picătură staționară decât una crescătoare. Curbele intensitate—potențial sunt obținute din date măsurate pe durata acestei perioade staționare din timpul de viață al picăturii. Utilizarea unei capilare mai largi permite picăturii de mercur să crească foarte rapid, dacă valva este deschisă, astfel că suprafețe relativ mari ale electrodului pot fi obținute relativ ușor. Folosirea unor timpi variabili de deschidere a valvei (de ordinul a 100 ms) permite să se obțină picături de diferite dimensiuni. Într-un experiment tipic, valva se deschide în momentul în care picătura începe să crească și apoi se închide în momentul in care picătura trebuie să devină staționară pentru un anumit interval de timp. Intensitatea curentului este măsurată imediat înainte ca picătura să fie îndepărtată mecanic. Dacă este utilizat în această variantă, electrodul de mercur cu picătură staționară va beneficia de toate avantajele electrodului picător de mercur convențional (de exemplu, electrodul prezintă suprafață reînnoibilă de dimensiune constantă cu caracteristici reproductibile ale suprafeței), dar sunt îndepărtate totodată și problemele legate de obținerea datelor la un electrod cu suprafață continuu variabilă în timp.

Analizorul polarografic și voltametric model 303 EG&G PAR ce conține incorporat electrodul de mercur cu picătură staționară a fost prezentat în figura 3.10., iar în figura 3.15. este prezentată schema de detaliu a construcției mecanice a acestui electrod.

Instrumentul reprezintă o schimbare a construcțiilor vechilor electrozi pentru a furniza sensibilități îmbunătățite și avantaje. Acesta incorporează diferite componente ale unui electrod picător de mercur convențional, adică rezervor de mercur, capilară, ciocănel pentru polarografia impulsională, sistem de dezaerare și celula pentru probă, într-o unitate robustă. Metoda de formare a picăturii este unică prin aceea că este desprinsă rapid și este făcută să fie suspendată staționar la extremitatea capilarei până se efectuează măsurarea intensității curentului, atunci când nu se manifestă modificări ale ariei electrodului, lucru care conduce la o scădere semnificativă a zgomotului și la o linie de bază plată. În plus, operarea mecanismului permite trecerea de la un electrod picător de mercur la un electrod de mercur cu picătură suspendată (HMDE), pentru voltametria de stripping sau alte tehnici voltametrice printr-o simplă comutare.

Standul suport al acestui ansamblu este fabricat dintr-o carcasă din aluminiu. Rezervorul de mercur este înglobat în carcasă și este izolat cu material plastic pentru a preveni contactul mercurului cu carcasa. Un ansamblu de valvă din oțel inoxidabil este fixat la baza carcasei. Ansamblul de valvă constă dintr-un corp de valvă fixat într-un solenoid și include un plonjor de oțel montat într-un arc cu un vârf din cauciuc poliuretanic. Capilara pentru electrod are un diametru intern de 1,54 mm. Extremitatea inferioară a capilarei este fixată într-o formă conică acoperită cu ZnO pentru a face suprafața conductibilă. Un inel metalic de siguranță este introdus în capilară pentru a susține ansamblul de valvă. Un manșon de cauciuc este plasat deasupra vârfului capilarei pentru a preveni scurgerea de mercur când capilara este instalată sau scoasă. La operare, ansamblul de valvă este umplut complet cu mercur. Când solenoidul este dezactivat, arcul de comprimare forțează plonjorul împotriva capilarei pentru a preveni curgerea mercurului prin capilar. Când solenoidul este activat, plonjorul este ridicat aproximativ 0,5 mm, permițând mercurului să curgă

prin capilară pentru a forma o picătură. Datorită orificiului relativ mare, viteza de curgere este foarte rapidă, chiar și când rezervorul este la doar 1,5 mm deasupra capilarei.

Când electrodul este controlat de un analizor polarografic, secvența de operare este următoarea:

1. Pentru a recepționa un semnal de la analizorul polarografic, ciocănelul incorporat în blocul suportului electrodic dislocă vechea picătură de mercur. Forța cu care ciocănelul lovește capilara poate fi ajustată cu un potențiometru de pe panoul frontal.

2. Noua picătură este dislocată prin activarea solenoidului. Mărimea picăturii poate fi fixată din panoul frontal, pentru a fi mică, medie sau mare, corespunzător unui timp de activare a solenoidului de 50 ms, 100 ms și respectiv 200 ms.

3. Picătura de mercur este reținută pe extremitatea inferioară a capilarei până analizorul polarografic măsoară intensitatea curentului. Apoi secvența de măsurarea se repetă.

Partea mecanică a ansamblului 303 SMDE PAR este simplă și asigură o viață lungă. Ansamblul este, de asemenea, ușor de desfăcut pentru a facilita reparația oricărei defecțiuni a vreunei componente.

Teoria asociată acestui sistem este desigur cea aplicată pentru electrodul picător de mercur convențional, dar există și câteva diferențe semnificative. Întrucât picătura este staționară pe durata efectuării măsurărilor de intensitate a curentului, conceptele teoretice dezvoltate pentru electrozii staționari, pot fi folosite ca o primă aproximare. În particular, intensitatea curentului controlat de difuzie este aproximată cu ajutorul ecuației lui Cottrell (2—3) și nu prin ecuația Ilkovic (2—15). Diferența esențială dintre cele două ecuații este aceea că diferă termenii legați de creșterea picăturii de mercur; în ecuația lui Ilkovic acesta fiind proporțional cu $t^{2/3}$, conducând în final la un curent a cărui intensitate este proporțională cu mărimea $t^{1/6}$. În absența creșterii picăturii apare o dependență de forma $t^{-1/2}$ în ecuația lui Cottrell.

Analizoarele polarografice și voltametrice listate de firma PAR în ultimii ani, dispun și de posibilitatea utilizării electrozilor solizi necesari punerii la punct a diferitelor tehnici voltametrice.

C. Electrozi indicatori solizi. În contrast cu electrozii staționari de mercur utilizați în măsurările voltametrice, în special în voltametria de stripping electrochimic, în cadrul electrozilor solizi există o multitudine de forme și de materiale posibile în realizarea acestora. Tipurile de bază ale unor asemenea electrozi sunt prezentate în figura 3.16. Din punct de vedere constructiv, principala cerință care se impune este ca electrodul să aibă o suprafață activă constantă. În mod obișnuit, acestea sunt asigurate prin încheierea, cementarea sau presarea materialului electrodului într-un izolator în care se introduce direct un contact electric. Contactul este conectat prin sudare (în cazul materialelor electrodice metalice), prin presare pe materialul electrodic cu un arc sau utilizând mercur drept contact. A doua metodă (împreună cu conectarea mecanică utilizând un arc) este folosită în special la electrozi pe bază de cărbune, unde sudarea unui contact este dificil de realizat. Izolarea materialului electrodic poate fi realizată numai dacă suprafața geometrică este constantă, trebuind să fie prevenită difuzia substanței de cercetat între izolator și materialul

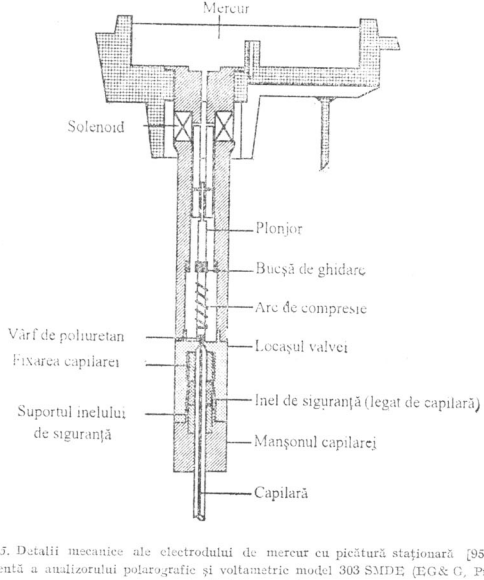


Fig. 3.15. Detalii mecanice ale electrodului de mercur cu picătură staţionară [95], parte componentă a analizorului polarografic şi voltametric model 303 SMDE (EG& G, Princeton Applied Research).

electrodic, iar suprafaţa electrodului să fie uşor de reînnoit mecanic şi accesibilă pentru activarea chimică sau electrochimică.

Alături de sticlă, teflonul şi polimerii similari, sunt frecvent utilizaţi ca izolatori datorită rezistenţei lor chimice şi înaltei stabilităţi termice.

Datorită uşoarei manipulări pe durata reînnoirii suprafeţei, în special prin procedee mecanice, electrozii în formă de disc par mai potriviţi, în special pentru analiza de stripping electrochimic.

În tehnicile voltametrice cu electrozi solizi sunt utilizate două tipuri de electrozi : electrozi din metale nobile şi electrozi confecţionaţi din grafit sau cărbune.

Electrozii din platină sunt utilizaţi în mod obişnuit sub formă de cilindri sau de discuri în măsurările voltametrice. În privinţa obţinerii unei suprafeţe cât mai reproductibile posibil, în general, este recomandat pretratamentul mecanic, utilizând zdrobirea sau polizarea cu un mediu potrivit (diferite hârtii de şmirghel şi pastă fină de Al_2O_3, hârtie de

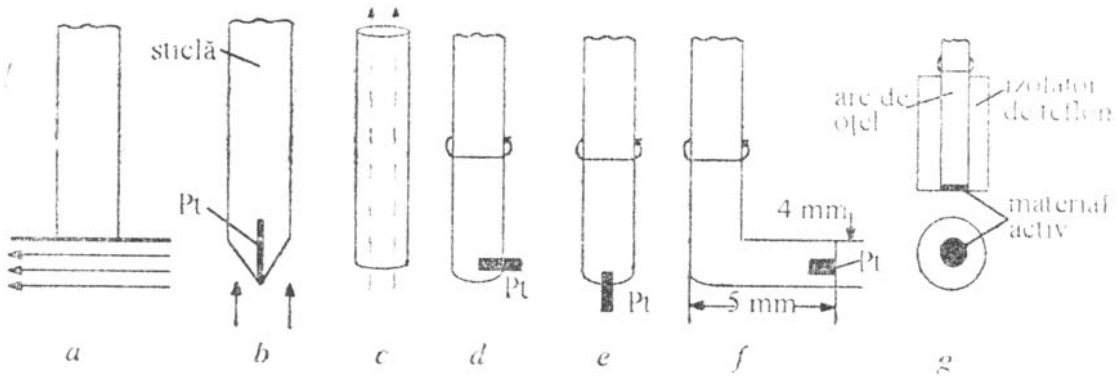


Fig. 3.16. Tipuri de electrozi solizi: *a* — electrod plan; *b* — electrod conic; *c* — electrod cilindric; *d* — electrod rotitor cu fir orizontal; *e* — electrod rotitor cu fir vertical; *f* — electrod cu curgere total turbulentă; *g* — electrod cu disc rotitor.

filtru umedă etc.). Pretratarea chimică se realizează prin înmuierea în diferiți acizi, amestecuri ale acestora și alte chimicale în special pentru reînnoirea suprafeței oxidate. O parte a pretratamentului o constituie și faptul că electrozii sunt polarizați în mod diferit la tensiuni continue sau alternative, fiind recomandați diferiți electroliți indiferenți (adesea electrolitul indiferent în care va fi efectuată determinarea sau un acid mineral). Evoluția hidrogenului sau oxigenului la electrod pentru diferite intervale de timp este, de asemenea, utilizată. În anumite cazuri este avantajos să se realizeze o polarizare ciclică, frecvent folosită în lucrările de electrochimie cu electrozi solizi, polarizarea ciclică sfârșind cu evoluția hidrogenului și deci potențialul electrodului este modificat la o valoare la care hidrogenul adsorbit este oxidat dacă platina oxidată nu este curățată (aproximativ +0,20 V în soluții acide). Tehnicile voltametrice în curent alternativ sunt mai sensibile la pretratarea electrodului din platină decât tehnicile în curent continuu [115].

Bruckenstein și colaboratorii [116] au recomandat utilizarea procedeului pentru pretratarea electrodului rotitor din platină spre a fi folosit la determinarea prin stripping electrochimic a argintului. Astfel, un electrod rotitor din platină cu suprafața de aproximativ 0,15 cm² este polarizat anodic timp de 30 minute, cu un curent cu intensitatea de 500 μA. Când este imersat (rotindu-se) timp de un minut în apă regală proaspăt preparată se înlătură acizii și se clătește rapid cu apă distilată. Aceasta este urmată apoi de polarizarea catodică ($i = 500$ μA) timp de 2 minute în HCl 0,1*M*, eliberând oxigenul dizolvat. Imediat apoi hidrogenul adsorbit este înlăturat prin introducerea electrodului într-o soluție, timp de 5 minute la $\varepsilon = 0{,}000$ V.

Electrodul inel—disc rotitor (RRDE) este cel mai potrivit pentru studiul proceselor care se produc în voltametria de stripping electrochimic [117—123].

În tabelul 3.7. sunt prezentate domeniile de potențiale accesibile electrozilor solizi din platină în diferite medii, la diferite valori ale *p*H-ului [97].

Electrozii din aur sunt utilizați numai excepțional în măsurările voltametrice. Astfel, un electrod vibrator a fost utilizat pentru determinarea cuprului [124], iar un electrod cu disc din aur a fost folosit pentru determinarea argintului și cuprului prin voltametrie în curent alternativ

Tabelul 3.7.

Domeniile de potențiale accesibile electrozilor din platină în diferite medii

Mediul	Potențialul limită, V vs. ESC	
	catodic	anodic
HCl	+0,970	−0,500
HCl 0,1 *M*	+1,100	−0,300
Tampon acetat, *p*H = 4,00	+0,900	−0,500
Tampon fosfat, *p*H = 7,00	+0,940	−0,700
NaOH 0,1 *M*, *p*H = 12,90	−0,720	−0,910
KCl 0,1 *M*	+1,00	—

[115, 125]. Electrozii de aur sunt practic inerți în soluții de halogenuri, deoarece ei manifestă un domeniu anodic de potențiale foarte limitat, așa cum se poate constata din tabelul 3.8.

Tabelul 3.8

Domeniile de potențial accesibile electrozilor de aur în diferite medii

Mediul	Potențialul limită, V vs. ESC	
	catodic	anodic
HCl 1 *M*	+1,500	−0,200
Tampon acetat, *p*H = 4,00		−0,880
Tampon fosfat, *p*H = 7,00		−1,190
NaOH 0,1 *M*, *p*H = 12,90		−1,280
$NaClO_4$ 0,1 *M*, *pH* = 7,00, netamponat		−1,130

Pentru determinarea clorurii a fost utilizat și un *electrod din argint pretratat* [126], după polizare cu o hârtie de șmirghel foarte fin și după fiecare folosire electrodul este introdus în soluție de acid azotic (1 : 1) timp de 5 secunde, apoi apă pentru un minut într-un câmp ultrasonic și apoi este plasat în HNO_3 0,1 *M* la 0,000 V pentru 5 minute și, în final, clătit cu apă distilată. Alți autori recomandă și alte procedee de pretratare, în funcție de scopurile urmărite [44].

Dintre electrozii solizi, cei confecționați din *cărbune* sau *grafil* sunt cei mai utilizați în practica măsurărilor voltametrice. Datorită calităților acestor materiale se obțin rezultate bune în studiile teoretice ale analizei prin stripping electrochimic. Anterior s-a arătat că așa numitul „cărbune sticlos" este un suport bun pentru electrozii sub formă de film de mercur. Ca și la electrozii din metale nobile, electrozii cilindrici și cei sub formă de disc din cărbune sunt cei mai folosiți, atât ca electrozi staționari, cât și ca electrozi rotitori.

Utilizarea directă a grafitului poros sau a materialelor cărbunoase fără pretratarea lor, în principiu, nu este potrivită pentru utilizarea în măsurările voltametrice, mai ales de stripping electrochimic, datorită difuziei soluției în pori și reducerii oxigenului în interiorul porilor, iar curentul schimbat este destul de intens [127]. De aceea, acești electrozi au fost confecționați din grafit sau cărbune de puritate spectrală impregnați cu o umplutură potrivită ca de exemplu, ceara de parafină, polietilenă, rășini potrivite sau amestecuri ale acestora. Grafitul de puritate spectrală este impregnat frecvent cu ceară de parafină într-o atmosferă sub presiune sau preferabil „in vacuum" [128, 129]. Brainina și colaboratorii [130] au studiat posibilitățile de determinare a unui număr mare de metale cu astfel de electrozi, recomandând folosirea procedeului de impregnare. Astfel, o bară de grafit spectrografic este impregnată „in vacuum" cu rășină epoxi ED6 cu acetonă (4 : 1) și cu polietilenamină.

S-a mai arătat [131] că electrozii confecționați din cărbune spectrografic impregnat nu sunt potriviți pentru voltametria în curent alternativ și voltametria de stripping electrochimic datorită curentului rezidual relativ ridicat (3—5 μA). Pentru acest fapt se recomandă impregnarea cu un amestec de ceară de parafină și polietilenă. Domeniile de potențial accesibile electrozilor din grafit impregnat cu ceară, în medii potrivite, sunt înscrise în tabelul 3.9. [97].

Tabelul 3.9

Domeniile de potențial accesibile electrozilor din grafit impregnat cu ceară

Mediul	Potențialul limită, V vs. ESC	
	catodic	anodic
HCl — KCl, pH = 1,20	+1,320	—1,280
Tampon ftalat, pH = 3,95	+1,330	—1,300
Tampon ftalat, pH = 7,02	+1,350	—1,380
Tampon borat, pH = 9,80	+1,040	—1,610

O categorie importantă a electrozilor de cărbune o constituie cei realizați din *pastă de cărbune*. Marele avantaj al acestor electrozi îl constituie ușurința reînnoirii suprafeței. Pasta este preparată din grafit spectral pur sau pudră de cărbune, care este dispersată în substanțe potrivite, insolubile în apă [97]. Substanța utilizată ca solvent trebuie să fie puțin volatilă, vâscoasă și nu trebuie să fie electroactivă (benzen, tetraclorură de carbon, ulei siliconic, bromoform, trimetilbenzen, etilennaftalină, α-bromonaftalină). [97]. Proprietățile optime din punct de vedere electrochimic și al consistenței amestecului se obțin pentru următoarele amestecuri de grafit pur și diluanți:

1. 5 g pudră de grafit și 2 ml nujol;
2. 6 g pudră de grafit și 4 ml α-bromonaftalină;
3. 10 g pudră de grafit și 5,44 g metil-silicon.

Amestecurile sunt preparate prin omogenizarea directă într-un mojar și pot fi depozitate. Electrozii din pastă de cărbune pot fi preparați prin umplerea cu pastă a unui spațiu dintr-un izolator și presarea acestuia.

O altă categorie de materiale cărbunoase pentru realizarea electrozilor solizi o constituie *grafitul pirolitic* și *cărbunele sticlos*. Aceste materiale electrodice sunt compacte, solide și au o porozitate foarte mică. Ele au fost utilizate mai recent ca materiale electrodice [132, 133]. Cărbunele sticlos nu necesită un pretratament (impregnare) și poate fi obținut comercial. Grafitul pirolitic este obținut prin descompunerea termică a hidrocarburilor și depozitarea cărbunelui pe o bară de cărbune [134].

Electrozii sunt preparați din aceste materiale în mod asemănător electrozilor impregnați și sunt utilizați fie sub formă de electrozi staționari, fie sub formă de electrod disc rotitor.

Într-o comparație cu grafitul spectral, grafitul pirolitic ca material electrodic pentru determinarea prin stripping electrochimic a argintului a fost mai bun, dar a fost recomandat să fie utilizat impregnat cu ceară „în vacuum" [135]. Un studiu comparativ [136] se ocupă cu domeniile de potențiale aplicabile în diferite determinări realizate prin voltametrie de stripping electrochimic cu electrozi din cărbune sau grafit de calitate (tabelul 3.10.).

Tabelul 3.10

Domeniile de potențiale accesibile diferiților electrozi cărbunoși în KNO_3 0,2 *M*

Electrodul	Domeniul de potențiale, V vs. ESC
Grafit impregnat cu ceară de parafină	de la +0,250 la 0,000
Cărbune impregnat cu ceară de parafină	de la +0,500 la 0,000
Pastă de cărbune	de la +0,850 la −0,250
Cărbune sticlos	de la +1,00 la −0,750

D. Electrozi din fibre de cărbune. Utilizarea electrozilor din fibre de cărbune cuprinde o arie largă de măsurări, ca cele voltametrice, potențiometrice, coulometrice, spectroelectrochimice și cinetice. Referitor la structura fibrelor de cărbune trebuie arătat că unitatea primară este un strat subțire de grafit sub formă de panglică în care nu există nici o corelație între direcția generală a marginilor fășiei și direcția axei structurilor bidimensionale hexagonale interne ale fășiei. Panglicile au o lățime de 6 nm și o lungime de câteva sute de nm. Majoritatea acestor panglici se dispun paralel pentru a forma o microfibriță. Microfibrilele au o orientare preferențial paralelă cu axa fibrei și între acestea se formează goluri datorită împachetării imperfecte. Aceste goluri sunt de aproximativ 20—30 nm lungime și de 1—2 nm lățime. Există o probabilitate mare ca pachetele laterale de fășii să fie în contact cu pachetele laterale de panglici adiacente. Acest lucru dă naștere la o ordine la mică distanță în împachetarea legăturilor de panglici (microfibrile). În general, microfibrilele sunt orientate într-o structură de arbore cotit, în interiorul fibrei de cărbune, astfel încât suprafața axială este formată din numeroase plane grafice cu o serie de margini laterale, pe când o secțiune prin fibră constă din inele concentrice de margini grafitice. La un nivel mai ridicat de structură, Sharp și Burney [37] au prezentat un defect intern caracteristic în fibrele tratate termic la

temperaturi mai coborâte. Imaginea de ansamblu a acestor fibre este cea a unui mediu poros și anizotrop. Majoritatea aplicațiilor analitice ale fibrelor de cărbune implică fibre bazate pe poliacrilonitril. Lucrul practic cu electrozi din fibre de cărbune ridică o serie de probleme, nu ultima fiind problema protecției. Fibrele capătă o încărcare electrică statică care poate îngreuna fixarea fibrei în capilară. Pentru a descărca fibra se utilizează un pistol generator de ioni. Se recomandă ca fibrele să fie acoperite cu un material care poate fi îndepărtat prin spălare în acetonă. În final fibrele sunt foarte mici și se impune utilizarea unui microscop și a unui forceps de bună calitate. Unii autori au ales atașarea fibrei de cărbune într-o capilară din sticlă [137—143] sau atașarea fibrei direct într-un fir conductor [144].

În cazul folosirii capilarei, aceasta are un domeniu determinat și fibra este fixată în capilară cu ajutorul unei rășini epoxi sau substanțe neconductoare. Contactul electric cu fibre se realizează ușor prin umplerea capilarei cu mercur.

E. Electrozi canal și tubulari. În cazul acestor electrozi, considerați hidrodinamici, soluția se deplasează prin interiorul electrodului fixat în peretele unui canal sau a unui tub, ca în figura 3.17.

Importanța electroanalitică a electrozilor canal ca detectori electrochimici de înaltă sensibilitate în analiza în flux a crescut odată cu dezvoltarea analizei prin injecție în flux [145—150] și a cromatografiei de lichide cu detecție electrochimică [151, 152]. Aplicarea în cazul electrochimiei are beneficiul unei tratări teoretice, în general, mai simple decât cele corespunzătoare electrodului picător de mercur și electrodului rotitor. Soluția care trece prin electrod poate fi considerată, într-o bună aproximație, ca având o viteză care, în apropierea suprafeței electrodului, crește liniar cu distanța față de electrod. Acest lucru simplifică soluția analitică a ecuației de difuzie-convecție comparativ cu electrodul disc-rotitor la care profilul vitezei este parabolic.

Neglijarea în timp a electrozilor canal a apărut deoarece acești electrozi sunt accesibili neuniform, adică densitatea de curent variază pe suprafața electrodului, spre deosebire de electrodul disc-rotitor. Această accesibilitate neuniformă s-a considerat a fi un mare dezavantaj [153] întrucât îngreunează calcularea parametrilor cinetici din măsurări ale intensității curentului. De fapt, tratarea matematică nu este mai ușoară doar datorită distri-

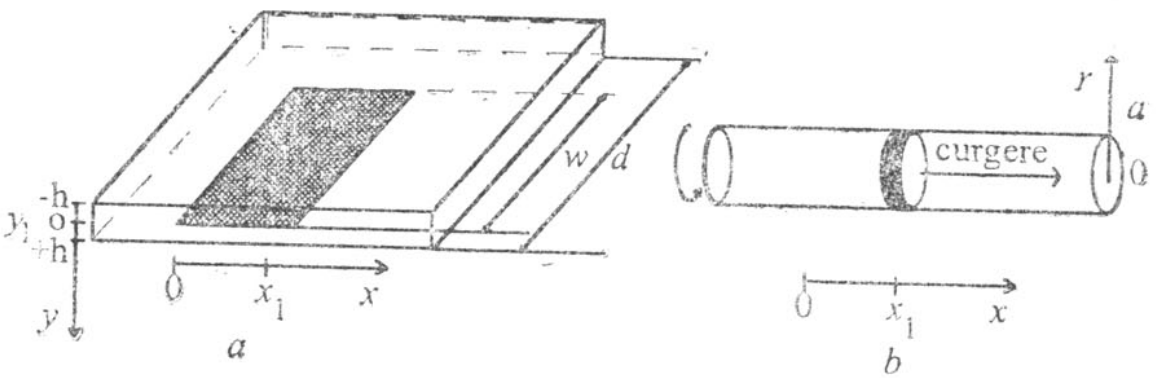


Fig. 3.17. Sistemul de coordonate pentru: *a* — electrozi canal; *b* — electrozi tubulari.

buției vitezelor, așa cum s-a descris anterior, dar neuniformitatea distribuției curentului ajută mult la diferențierea mecanismelor reacțiilor complexe de electrod, care implică un transfer de electroni, de cinetici omogene. Asemenea procese pot fi provocate de competiția între pierderea de intermediari prin transport în soluție sau printr-un transfer ulterior heterogen de sarcină pe suprafața electrodului. Tranziția între cele două extreme se realizează prin modificarea vitezei de deplasare a soluției peste electrod (de exemplu, prin modificarea vitezei de rotație a electrodului disc rotitor sau a vitezei de curgere a electrolitului prin electrodul canal).

Pentru electrodul canal accesibil neuniform, tranziția va apărea mai gradată pe un electrod uniform accesibil întrucât la marginea cu care înaintează frontul de curgere prin interior, pierderea de intermediar va fi mai favorabilă deoarece gradientul de concentrație este mai mare (brusc, strat de difuzie gros) și defavorizează îndepărtarea intermediarilor de pe suprafața electrodului. Pe un electrod rotitor, chiar dacă intermediarii se pierd sau nu în masa soluției, transferul de electroni va fi controlat direct dacă intermediarul are o viață suficient de lungă pentru a trece stratul de difuzie și astfel se observă o tranziție bruscă la creșterea vitezei de rotație.

F. Microelectrozi și ultramicroelectrozi. Dezvoltarea și utilizarea microelectrozilor și ultramicroelectrozilor voltametrici (electrozi cu dimensiuni micrometrice, tipic 0,5—50 μm) este deosebit de importantă și foarte mult extinsă în scopul cercetării electrochimice. Interesul pentru microelectrozi este datorat eforturilor prof. Mark Wightman și a colaboratorilor săi de la Universitatea Indiana din SUA. În anul 1981, Wightman a notat mai multe proprietăți avantajoase ale microelectrozilor în comparație cu electrozii convenționali [154, 155]: mărime mică; curentul de răspuns este independent de timp pentru perioade lungi de timp; căderi de tensiune iR reduse; prezintă un raport semnal/zgomot mai mare și cu timp de răspuns mai mic. În acel moment prima aplicație a microelectrozilor consta în avantajul dimensiunii lor mici pentru a monitoriza direct concentrația neurotransmițătorilor din creierul mamiferelor. Alte trăsături favorabile ale microelectrozilor au putut fi cercetate în ultimii ani pentru îmbunătățirea tehnicilor electrochimice și pentru a realiza studii în condiții care nu sunt posibil de atins cu electrozi convenționali, condiții care pot fi rezumate după cum urmează:

1. Probe foarte mici:
   - voltametria „in vivo";
   - măsurarea dispersiei curgerii într-un canal;
   - microscoape cu baleiaj electrochimic;
   - nucleerea.
2. Răspuns de curent difuzional neplanar:
   - detectori cu un raport S/Z îmbunătățit;
   - voltametria de stripping;
   - determinarea lui Z și a coeficientului de difuzie;
   - regăsirea metalului;
   - coroziune.
3. Metode rezistive:
   - concentrații mici ale electrolitului suport;
   - solvenți nepolari;

— temperaturi joase;
— informații termodinamice și cinetice.

4. Măsurări rapide:
— spectroelectrochimie;
— voltametrie ciclică ($v < 10000$ V/s);
— voltametrie în curent alternativ;
— informații termodinamice și cinetice.

Aici există o problemă de nomenclatură. În perioada anilor 1950 și 1960 mulți chimiști electroanaliști au folosit termenul de „microelectrod" pentru a distinge picăturile de mercur și electrozii fir de platină (cu un diametru tipic de 0,5 mm) de plăcuțele de platină (tipic de 1 cm²). Fiziologii au utilizat electrozi de 1 μm dar nu pentru măsurări chimice. Ei nu au avut în vedere electrozii de interes aici ca fiind „ultra". Nu se știe ce va aduce viitorul, dar pentru moment termenul de „micro" este suficient pentru a face lucrurile clare. În orice caz „microelectrodul" de ieri este „macroelectrodul" de azi [155].

Pentru realizarea microelectrozilor au fost folosite o multitudine de materiale electrodice, dar dintre acestea cărbunele [156], aurul și platina sunt în general cele mai folosite materiale; există câteva citări referitoare la cupru și mercur. In figura 3.18. sunt ilustrate mai multe forme, geometrii constructive și mărimi de microelectrozi raportați în literatură. Mărimile acestora variază foarte mult, de la mai mici de un micrometru

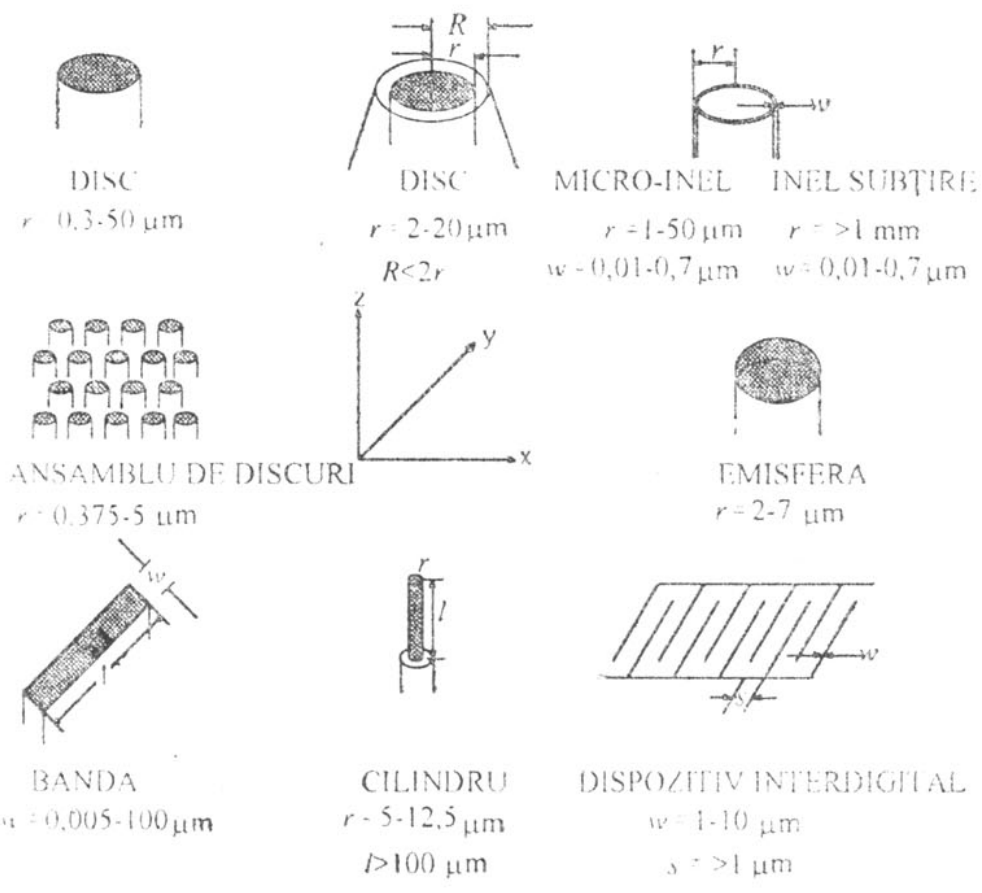


Fig. 3.18. Geometrii constructive și mărimi tipice ale microelectrozilor construiți pentru diferite aplicații.

la milimetri. Majoritatea intervalelor mari care sunt folosite în practică au fost pentru microelectrozi sub formă de disc cu un diametru de aproximativ 10 μm.

O metodă de fabricare a microelectrozilor universal acceptată nu a putut fi dezvoltată pentru oricare geometrie sau material. Măsurările trebuie astfel efectuate încât să se asigure o etanșeitate corespunzătoare între suprafața activă și teaca de separare, în particular la electrozii plani. O cale bună pentru a controla etanșeitatea este de a realiza voltametria ciclică într-o soluți · blanc (fond electrolitic) la viteze variate de baleiaj. Dacă etanșeizarea este bună, o reprezentare grafică a curentului capacitiv împărțit la viteza de baleiaj în funcție de viteza de baleiaj va fi liniară cu panta zero. O etanșeizare slabă va fi indicată printr-o creștere a reprezentării la viteze de baleiaj slabe [157]. Trebuie notat că pentru fisurile fine în etanșeizare, finețea acestora trebuie să fie extremă, neobservabilă chiar cu un microscop electronic.

O caracteristică a microelectrozilor la viteze de baleiaj coborâte în voltametria ciclică, o reprezintă voltamogramele ciclice sub formă sigmoidă (fig. 3.19, *a*) mai degrabă decât voltamogramele obișnuite sub formă de pic (fig. 3.19, *b*). Forma sigmoidă este datorată faptului că predomină difuzia neplanară și poate fi prezisă din ecuația:

$$i = zFA(D\sigma)^{1/2}\pi^2\chi(\sigma t) + zFADC(1/r)\theta(\sigma t) \qquad (3-49)$$

cu

$$\sigma t = (zF/RT)vt, \qquad (3-50)$$

unde A este aria electrodului, în cm^2; D — coeficientul de difuzie, în $cm^2 \cdot s^{-1}$; C — concentrația speciei electroactive, în $mol \cdot cm^{-3}$; r — raza electrodului, în cm; v — viteza de baleiaj, în $V \cdot s^{-1}$; (σt) și $\theta(\sigma t)$ — variabilele dimensiunilor mici, care sunt funcții de potențialul aplicat. Ecuația (3—49) reprezintă intensitatea curentului de răspuns în voltametria ciclică pentru un transfer electronic heterogen, reversibil la un electrod sferic. Primul termen al acestei ecuații este dependent de timp și apare de la difuzia planară. El predomină la toți electrozii la viteze fixe de baleiaj pentru a da o voltamogramă sub formă de pic (fig. 3.19, *b*). Al doilea termen este dependent de timp și apare de la difuzia neplanară. El pre-

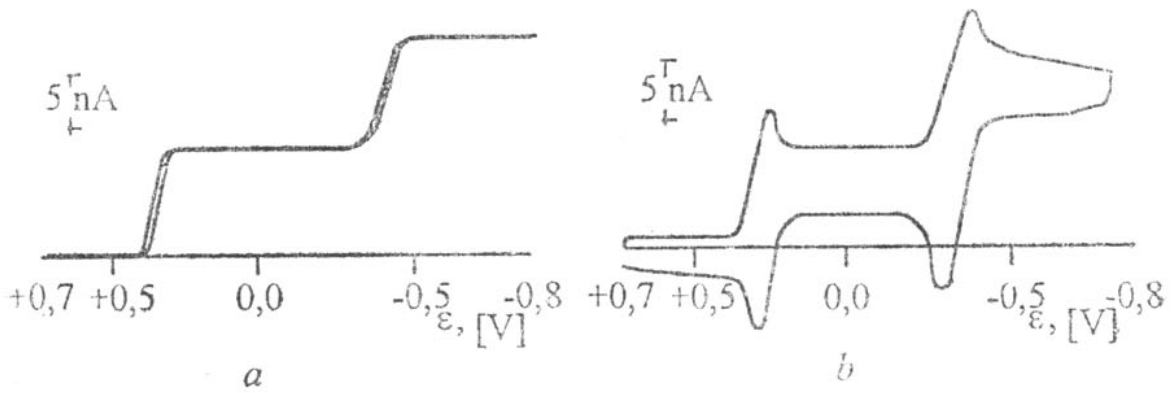


Fig. 3.19. Voltamograme ciclice pentru tetracianochinodimetan (TCDQ) 2,5 mM în hexacianofosfat de tetrabutilamoniu (TBAF) 0,1 *M* și dimetoxietan la un electrod din aur de 10 μm. Viteza de baleiaj: *a* — 50 $mV \cdot s^{-1}$; *b* — 50 $V \cdot s^{-1}$.

domină la viteze lente de baleiaj, lucru care duce la o voltamogramă ciclică de forma sigmoidă dată de microelectrozi.

Calitativ, răspunsul în curent staționar poate fi explicat prin distanța cu care o moleculă va difuza pe durata scalei de timp a experimentului raportată la mărimea electrodului. Aceasta este ușor de ilustrat când se consideră un experiment cronoamperometric. Rădăcina pătrată medie a distanței, d, a unei molecule aflate în mișcare prin difuzie pe durata timpului t este:

$$d = (2Dt)^{1/2}. \tag{3-51}$$

Când d este aproximativ egal sau mai mare decât raza electrodului, va predomina difuzia neplanară și curentul va deveni staționar. Curentul staționar este observat la o rază a electrodului de 5 μm, după 12 secunde [158].

Satro [159] a calculat liniile de contur ale concentrației la un electrod disc în condiții staționare într-o soluție neagitată, acestea fiind ilustrate în figura 3.20. Teoretic, răspunsul în curent al stării staționare ar trebui să fie atins pentru orice mărime a electrodului disc, dacă experimentul este suficient de lung și celula este infinită.

Aceasta nu se observă la electrozi convenționali datorită convecției. Curentul staționar observat este descris de ecuația (3—52):

$$i_l = aπFDCr, \tag{3-52}$$

unde $a = 4$ pentru un electrod disc și $a = 2π$ pentru un electrod emisferic.

Tranziția de la un curent de răspuns dependent de timp la unul staționar este concepută în cele ce urmează. Intensitatea curentului este proporțională cu fluxul moleculelor la suprafața electrodului. Fluxul la suprafața electrodului apare în primul rând din difuzia plană a speciilor spre electrod. Intensitatea curentului este proporțională cu aria electrodului

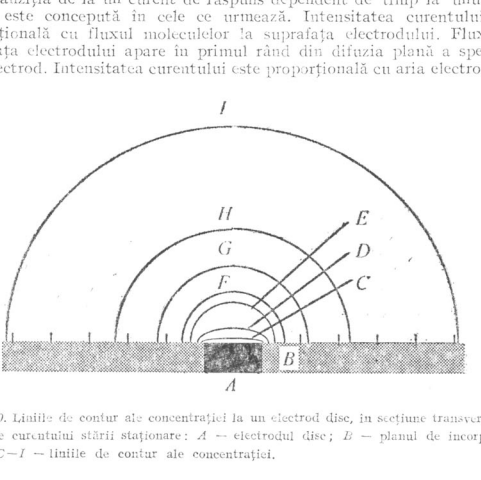


Fig. 3.20. Liniile de contur ale concentrației la un electrod disc, în secțiune transversală în condițiile curentului stării staționare: A — electrodul disc; B — planul de incorporare; $C—I$ — liniile de contur ale concentrației.

și scade în timp, deoarece speciile vor difuza din ce în ce mai greu spre electrod. Grosimea stratului de difuzie este aproximativ egală cu raza electrodului. Stratul de difuzie din vecinătatea suprafeței electrodului se va dezvolta sub forma unei emisfere. Acum predomină difuzia neplanară sau convergentă. În timp ce aria stratului de difuzie descreşte, majoritatea soluției contribuie la fluxul de la electrod, care contracarează scăderea pe durata difuziei. Curentul este staționar și este proporțional cu muchia sau raza electrodului.

Curenți mai intenși decât cei prezișI de ecuația (3—52) au fost măsurați la electrozi „in vivo" care au o teacă de separare foarte mică [158]. Shoup și Szabo [160] au arătat că acest lucru poate fi posibil și că planul de separare poate fi cel puțin atât de gros ca raza electrodului, pentru ca „a" să ia valoarea 4.

Intensificarea curentului datorită difuziei neplanare („efectul de muchie") la un electrod disc este un fenomen cunoscut de mai mulți ani [155]. Efectele de muchie au fost observate la electrozii convenționali și au fost descrise în literatură pentru un transfer electronic observat în cadrul cronoamperometriei [159, 161—164]. Împreună cu construcția electrozilor foarte mici, efectele de muchie au devenit și mai pronunțate. O lucrare timpurie a fost dedicată chiar descrierii matematice riguroase a proceselor difuzionale la microelectrozi. Curentul de răspuns cronoamperometric pentru un transfer electronic reversibil [165—172], cât și metode de simulare care permit extinderea la mai multe studii mecanice complexe au făcut obiectul mai multor lucrări publicate [173—175]. Efectele de muchie au fost folosite pentru a determina exact mai mulți coeficienți de difuzie din experimente cronoamperometrice [176—179]. Cronoamperometria cu microelectrozi a fost folosită pentru a determina numărul electronilor transferați într-o reacție [180]. După coulometrie această tehnică este avantajoasă când reacții catalitice sau de disproporționare survin după transferul electronic.

A fost dată și o relație generală intensitate—potențial pentru un transfer electronic reversibil la microelectrozi, din care pot deriva ecuații specifice pentru alte tehnici electrochimice [181]. Au apărut astfel soluții specifice pentru tehnicile: voltametria cu baleiaj liniar [182], voltametria ciclică [183—186], voltametria cu undă pătrată [187, 188], cronopotențiometria [184—189], voltametria în curent alternativ sinusoidal [190] și pentru voltametria cu disc rotitor [191].

O discuție mult mai detaliată a voltametriei ciclice cu microelectrozi este bine venită pentru că voltametria ciclică este cea mai folosită tehnică pentru a caracteriza electrochimic un anumit sistem. Interpretarea datelor este complicată când amândouă modurile de difuzie sunt semnificative. Simulările pe computer trebuie să fie folosite pentru a interpreta datele. Astfel, majoritatea lucrărilor se realizează în condițiile în care un mod predomină foarte mult, care va depinde de viteza de baleiaj, raza electrodului și coeficientul de difuzie.

Voltamogramele sigmoide sunt obținute cu o rază a electrodului de 6,5 μm, la viteze de baleiaj mai mici decât 100 $mV \cdot s^{-1}$ [192]. Întrucât curentul de răspuns sigmoidal la microelectrozi este similar cu acela obținut la un electrod disc rotitor, cei doi electrozi sunt adesea comparați. Modurile predominante ale transportului de masă al speciilor electroactive

sunt diferite la acești electrozi, ceea ce este semnificativ când se dezvoltă modele mecanice pentru datele tratate. Electrodul disc rotitor prezintă o densitate de curent uniformă, în timp ce electrodul sub formă de microdisc nu prezintă. Densitatea de curent uniformă este de obicei necesară pentru a fi obținute soluții matematice exacte. Pentru interpretarea voltamogramelor ciclice sigmoide au fost elaborate și publicate câteva modele mecanice bazate pe difuzie neplanară. Astfel, cu ajutorul sistemului ion mercuros/mercur, a fost elaborat și testat un model cvasi-staționar pentru cinetica transferului de electroni [193]. Tratările staționare au fost dezvoltate pentru studiul vitezei transferului de electroni eterogen [194] și a proceselor omogene legate de reacția cu transfer de electroni, cum ar fi reacțiile catalitice [194], CE [195], EC' [195], ECE [196] și de disproporționare [196].

La o viteză de baleiaj mult mai mare decât 200 $V \cdot s^{-1}$, pentru o rază a electrodului de 6,5 μm, curentul este, în primul rând, unul de difuzie plană și, în cele mai multe cazuri, răspunsul electrodului poate fi considerat asemenea celui pentru un electrod convențional [192]. Voltamogramele pot fi astfel comparate cu vastul număr de rezultate simulate și calculate apărut în literatură pentru diferite scheme de mecanisme [197]. O scădere a razei electrodului va necesita viteze mari de baleiaj, astfel încât difuzia neplanară să fie nesemnificativă. Difuzia neplanară va cauza o creștere a $\Delta\varepsilon_p$ peste 59/z mV așteptată pentru un transfer de electroni reversibil când există numai difuzie plană. Heinze [183] a elaborat tabele pentru a permite o estimare a efectului difuziei neplanare asupra lui $\Delta\varepsilon_p$.

Până aici au fost discutați microelectrozii sub formă de disc, dar adesea sunt folosiți și microelectrozii cilindrici. Electrozii cilindrici au un curent de răspuns mare, de aceea semnalul este mai puțin afectat de interferența electrică. Difuzia neplanară este semnificativă la timpi lungi, deși curentul de răspuns nu atinge niciodată o valoare staționară exactă cu un electrod cilindric, așa cum se atinge cu un electrod sub formă de disc. Intensitatea curentului de răspuns obținut la un electrod cilindric a fost descrisă pentru voltametria cu baleiaj liniar [198], voltametria ciclică [199], cronoamperometrie [200, 203, 204], voltametria cu impulsuri normale [201—203], voltametria cu impulsuri diferențiale [205] și cronopotențiometria [205].

Microelectrozii sub formă de film [204—210] au proprietăți similare cu electrozii cilindrici, cu avantajul ușurinței construcției, variațiilor în diametru și durabilității.

A patra geometrie folosită este electrodul sub formă de inel subțire [172, 211, 212—214]. Dacă diametrul este mare, curentul de răspuns este similar cu acela al electrodului sub formă de fir. Dacă diametrul inelului este mic (micro-inel), atunci curentul de răspuns este similar cu acela al electrodului sub formă de disc [211, 213, 214]. Electrozii sub formă de micro-inel sunt cei mai avantajoși după electrozii sub formă de microdisc, pentru determinarea constantelor de viteză ale transferului eterogen de electroni de la măsurările staționare, deoarece accesibilitatea neuniformă a suprafeței electrodului este redusă [206, 213, 214]. Constantele de viteză

cu valori mai mari decât 1 cm · s^{-1} pot fi determinate cu o instrumentație relativ simplă și ieftină.

O altă categorie de microelectrozi o constituie microelectrozii acoperiți cu polimer, care au fost exploatați de către Murray și colaboratorii [215—217]. Răspunsul staționar al acestor microelectrozi a fost comparat cu rezultatele obținute la un electrod disc rotitor pentru determinarea cineticii transferului de electroni și vitezelor de permeație prin intermediul polimerului [216, 217]. Solvenții cu constantă dielectrică mică, cum ar fi toluenul și heptanul, reduc puternic vitezele de permeabilitate ale polimerului, în comparație cu acetonitrilul [215].

Wrighton și colaboratorii [220—226] au construit diode microelectrochimice și tranzistori din microbenzi așezate aproape, acoperite cu polimeri redox. A fost explorată și aplicația acestor dispozitive ca senzori pentru a monitoriza modificarea concentrației hidrogenului și oxigenului, cât și a *p*H-ului.

Este cunoscut faptul că multe studii electrochimice au fost limitate de deformarea datelor experimentale datorită căderii de tensiune pe celulă, iR. Căderea iR este o diferență de potențial dependentă de intensitatea curentului de electroliză, cauzată de trecerea curentului prin rezistența necompensată a soluției, care reduce potențialul la interfața electrod-soluție. În cazul voltametriei ciclice, potențialul nu va schimba liniaritatea cu timpul când căderea de tensiune iR este prezentă. Metodele pentru minimalizarea căderii de tensiune iR la electrozii convenționali, cum ar fi compensarea electronică a iR [227—229] sau tehnicile de convoluție [230—232] sunt adesea dificile pentru a fi îndeplinite. Aceste metode sunt adesea nesolicitate când sunt folosiți microelectrozi. Figura 3.21. demonstrează gravitatea problemei căderii de tensiune iR la electrozi convenționali și problema reducerii importante a acesteia la microelectrozi [155].

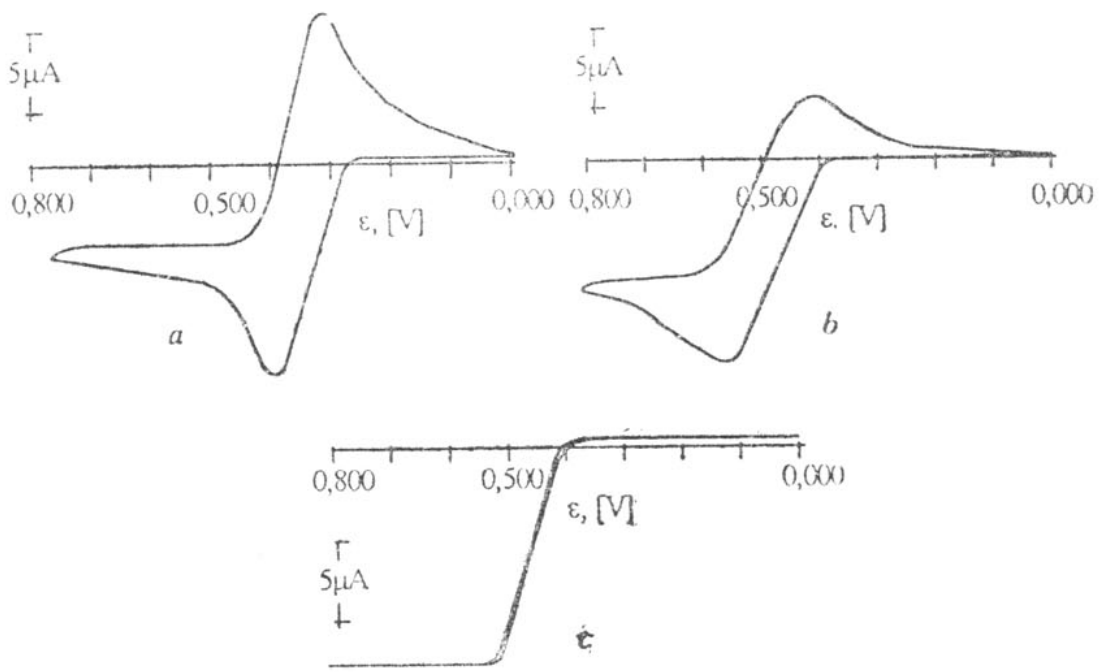


Fig. 3.21. Voltamograme ciclice pentru ferocen 1,4 mM în acetonitril: *a* — electrod convențional din aur (r = 0,8 mm) cu TBAF 0,1 M; *b* — electrod convențional din aur (r = 0,8 mm TBAF 1,4 M; *c* — microelectrod din aur (r = 5 μm) cu TBAF 1,4 mM.

Rezistența soluției R între un electrod disc și un electrod opus de mărime infinită aflat la o distanță infinită, este dată de relația:

$$R = \rho/(4r), \qquad (3-53)$$

unde ρ este rezistivitatea specifică a soluției [232]. Întrucât rezistența specifică a soluției crește cu scăderea mărimii electrodului, combinarea ecuațiilor (3—49) și (3—53) scoate în evidență faptul că această cădere de tensiune iR descrește cu creșterea razei electrodului. Teoretic, după ce condițiile stării staționare sunt reașezate, căderea iR este independentă de mărimea electrodului. Cu toate acestea, există dovada experimentală care indică că mărimea mică a electrodului dă căderi iR mici [233]. Motivul nu este clar și este nevoie de un model care să explice aceasta. Dovezile experimentale arată că mărimea absolută a intensității curentului nu este aceea care determină căderea iR, ci distribuția intensității curentului prin soluție, așa cum se poate observa la electrozi ansamblați, bandă și inelsubțire.

Ideal ar fi ca pentru studiul electrochimic al alcanilor să se lucreze într-un sistem care să nu conțină electrolit indiferent. Acest lucru nu a fost realizat: microelectrozii reduc mult căderea iR, dar ei nu o pot înlătura complet. În ultimă instanță, nu se poate electrochimie convențională fără câțiva ioni prezenți pentru a forma un strat dublu, astfel că acolo și la suprafața electrodului există un câmp electric puternic. Bond și colaboratorii [209] au considerat teoretic implicațiile voltametriei în soluții puternic diluate, folosind microelectrozi. Studiile au fost realizate cu microelectrozi, în soluții cu rezistență ridicată, ca de exemplu, soluții cu tărie ionică scăzută [192, 233—236], microemulsii inverse [237], soluții cu constante dielectrice coborâte [215, 238—240] și la temperaturi coborâte (chiar în soluții înghețate) [241]. Măsurările electrochimice au fost efectuate în benzen, clorbenzen, tetrahidrofuran și 1,2-dimetoxietan [238, 239] cu mici sau nesemnificative căderi iR neindicate. Pentru comparație, o cădere de tensiune mai mare de 1,00 V a fost obținută cu un electrod convențional în dimetoxietan în condiții similare [242]. O altă problemă cu solvenți nepolari, alături de căderea de tensiune iR, se manifestă și solubilitatea ionilor produși pe durata electrolizei. Murray și colaboratorii [215, 243] au observat formarea unui film de fericinium, ca urmare a oxidării ferocenului în heptan și toluen.

Eliminarea electrolitului suport adăugat a extins limita de potențial pozitiv de la +2,5 V la +4,3 V în acetonitril [243]. La potențiale ridicate, Cassidy și colaboratorii [243] au putut observa oxidarea metanului și a altor alcani. White și colaboratorii [244, 245] au observat reduceri secvențiale de un electron ale nitrobenzenului în absența unui solvent inert diluat. A doua reducere este deci observată la potențiale mai ridicate decât limita solventului. Aceste rezultate arată că tehnicile electrochimice sunt acum disponibile pentru a studia un număr mare de compuși ale căror potențiale au fost, de asemenea, extreme pentru a fi observate direct înainte.

Capacitatea de a determina parametrii cinetici și termodinamici în soluții cu rezistență ridicată este de mare importanță pentru chimiști. Măsurările electrochimice sunt folosite pentru a prezice realizarea reacțiilor cu transfer de electroni omogene. Aceste măsurări au fost limitate la soluții foarte conductive, care adesea sunt diferite de condițiile soluției în

care are loc reacția omogenă. Microelectrozii permit realizarea unor studii de transfer eterogen de electroni în condiții similare reacției omogene. Studierea menționată indică câteva aplicații potențiale ale măsurărilor electrochimice. Cu toate acestea, există câteva precauții și nesiguranțe referitoare la structura stratului dublu, migrare și potențiale de joncțiune lichidă care ar trebui luate în considerare când se face analiza datelor.

Peitcher și colaboratorii au folosit microelectrozi în soluții cu rezistență ridicată pentru aplicații industriale. Rezultatele lor experimentale pot furniza informații pentru electroplatinare, baterii și proceduri de extracție metalică. Ei au cercetat dizolvarea și depozitarea cuplului Mg(II)/Mg într-o soluție de reactiv Grignard [246]. Ei au studiat, de asemenea, și cuplul Li/Li^+ în solvenți eterici în condițiile soluției folosite adesea pentru baterii secundare cu litiu [247].

Realizarea măsurărilor electrochimice rapide a fost complicată nu numai de existența căderii de tensiune iR, dar și de constanta de timp a celulei. Constanta de timp RC a celulei stabilește viteza maximă a modificării potențialului. Capacitatea stratului dublu, C este proporțională cu aria suprafeței electrodului. Așa cum s-a arătat anterior, rezistența soluției, R, pentru un electrod disc este proporțională cu raza acestuia ; de aceea constanta de timp RC este proporțională cu raza electrodului. De asemenea, curenții cu intensități înalte generați în timpi mici sau viteze de baleiaj ridicate fac posibile căderi de tensiune iR mult mai severe. Descreșterea căderii de tensiune iR și constanta de timp la microelectrozi permit să fie efectuate măsurările la nivel sub-micro.

Timpul de răspuns al microelectrozilor a fost folosit pentru prima dată pentru avantajarea măsurărilor spectroelectrochimice de către McCreery și colaboratorii [248—253]. Spectroelectrochimia, care reprezintă cuplarea tehnicilor optice și a celor electrochimice oferă adesea selectivitatea cea mai mare și conține mai multă informație decât poate fi obținută prin metode individuale. De exemplu, electrochimia este adesea un mijloc de generare a speciilor cu viață scurtă, mai convenabil și selectiv decât tehnicile optice. Invers, semnalele optice nu sunt afectate de curentul de încărcare (capacitiv) (factor limitativ în analiza electrochimică), dacă curentul de încărcare nu limitează viteza de modificare a potențialului electrodului de lucru. Curentul slab și timpul de răspuns rapid al microelectrozilor, admit în mare măsură o instrumentație simplă pentru a fi folosită pentru măsurări în scale de timp de „dragul artei" (4 μs) cu tehnici convenționale. Dacă la microelectrozi este folosită injecția pentru încărcarea cu sarcină [254], atunci experimentele fixe pot fi realizate în ordinea mărimii (150 nA) [253]. Un alt avantaj care poate fi realizat cu ajutorul microelectrozilor este diluarea rapidă a produsului. Astfel, este solicitat un timp foarte scurt pentru a restabili condițiile inițiale. Aceasta admite mai mult medierea și suprimă reacțiile secundare ale speciilor electrogenerate.

O altă tehnică care a utilizat avantajul microelectrozilor de a reduce timpul de studiu al speciilor cu viață scurtă, este voltametria ciclică cu baleiaj rapid. Limita superioară a vitezei de baleiaj pentru voltametria ciclică cu electrozi convenționali este practic de $100\ V \cdot s^{-1}$ [255—257]. Așezarea exactă a electrozilor și compensarea căderii de tensiune iR prin feed-back pozitiv electronic [227—229], tehnici de convoluție [230—232] sau derivative [258] sunt necesare.

Utilizarea microelectrozilor a simplificat mult instrumentația necesară pentru viteze de baleiaj rapide. Voltamogramele ciclice cu căderi de tensiune iR mai mici decât 10 mV au fost obținute la viteze de baleiaj foarte mari de peste 10 000 $V \cdot s^{-1}$ cu o rază a microelectrodului de 6,5 μm [192]. Atât parametrii termodinamici, cât și cei cinetici asociați reacțiilor cu transfer eterogen de electroni au fost determinate cu ajutorul voltametriei ciclice cu baleiaj rapid. Vitezele rapide de baleiaj conduc la o determinare ușoară și de încredere a vitezelor transferului de electroni la peste 10 $cm \cdot s^{-1}$ [192, 259] din măsurările de $\Delta\varepsilon_p$. Pentru cuplul antracen 0/−1 [192, 259, 260], la viteze înalte de baleiaj, viteza determinată a transferului eterogen de electroni este de aproximativ 5 $cm \cdot s^{-1}$, deși teoria prezice viteze mult mai ridicate. Voltametria ciclică cu microelectrozi furnizează o cale pentru a testa teoriile referitoare la reacțiile cu transfer de electroni.

Voltametria ciclică cu microelectrozi este folosită și pentru a determina potențialul de oxidare standard, $\varepsilon^{0\prime}$, ale cuplurilor redox. Cuplul trebuie să fie reversibil pentru a determina $\varepsilon^{0\prime}$. Adesea, speciile generate sunt reactive chimic, de aceea, pe domeniul de potențial reversibil, unda nereversibilă este prezentă datorită reacțiilor realizate până la sfârșit. $\varepsilon^{0\prime}$ nu poate fi determinat din aceste voltamograme, deoarece poziția picului este determinată atât de termodinamica, cât și de cinetica reacției cuplate chimic. Dacă viteza de baleiaj este crescută, reacția chimică realizată până la sfârșit poate deveni insuficientă și va fi observată o undă opusă (ireversibilă.) Cu electrozi convenționali, la o viteză de baleiaj de 100 $V \cdot s^{-1}$, speciile chimice trebuie să aibă jumătate din durata de viață mai mare decât 0,1 ms pentru a fi studiate electrochimic [261]. O viteză de baleiaj de 10 000 $V \cdot s^{-1}$ cu microelectrozi permite observarea pe cale electrochimică directă a speciilor cu jumătate din durata de viață de 1 μs [239]. Vitezele de baleiaj rapide atinse cu ajutorul microelectrozilor au fost folosite pentru a determina potențialele standard formate ($\varepsilon^{0\prime}$) pentru o serie de benzeni substituiți cu alchili [262], caz în care $\varepsilon^{0\prime}$ au fost corelate cu potențialele de ionizare în fază gazoasă a speciilor. În alte studii au fost determinate potențialele de semiundă ale unei reduceri de $2e^-$ a chinonelor [263] și apoi a fost calculată constanta de echilibru pentru disproporționarea radicalului anionic.

O problemă a voltametriei cu baleiaj rapid este raportul dintre intensitatea curentului faradaic și a celui capacitiv. Intensitatea curentului faradaic este dependentă de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj, în timp ce intensitatea curentului capacitiv este proporțională cu viteza de baleiaj. Microelectrozii nu au reușit să îmbunătățească raportul dintre intensitatea curentului faradaic și intensitatea curentului capacitiv în comparație cu electrozii convenționali, deoarece la aceștia predomină difuzia plană. Curentul de fond interferă adesea la analiza riguroasă a voltamogramelor asemenea simulării complete a datelor. Extragerea fondului a fost utilizată pentru a minimaliza această problemă [264, 265]. Rezultate foarte bune au fost obținute cu un sistem de injecție în flux, astfel că proprietățile suprafeței electrodului sunt menținute între baleiajul de fond și baleiajul probei [265].

Fiecare dintre aplicațiile analitice potențiale ale microelectrozilor decurg datorită raportului ridicat dintre intensitatea curentului faradaic și cea a curentului capacitiv. Acest dezavantaj rezultă din preponderența difuziei

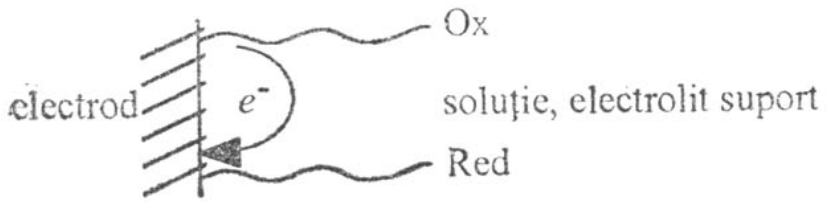
neplanare. La electrozii sub formă de fir subțire, intensitatea curentului faradaic este proporțională cu logaritmul inversat al înălțimii, în timp ce curentul rezidual datorat încărcării stratului dublu și electrolizei grupărilor superficiale, este direct proporțional cu lățimea [205]. Wehmeyer și colaboratorii [205] au fost capabili să obțină o limită de detecție de $7{,}1 \cdot 10^{-8}$ M pentru hexamina de ruteniu folosind voltametria ciclică. Limita de detecție este deci mult mai coborâtă decât pentru voltametria ciclică cu electrozi convenționali sau aproximativ aceeași cu cea pentru tehnicile cu impulsuri cu electrozi convenționali. Este, de asemenea, de consemnat ca intensitatea curentului rezidual să fie mai mare decât cea așteptată (ceea ce indică o izolare imperfectă). Dezvoltând cea mai bună metodă de fabricație a microelectrozilor, limita de detecție s-a dovedit a fi cuprinsă între 10^{-9} și 10^{-10} M.

Voltametria cu undă pătrată și voltametria de stripping electrochimic au fost alese pentru aplicații analitice datorită vitezei lor și discriminării curentului de fond.

G. Electrozii modificați chimic. Electrozii modificați chimic sunt acei electrozi care permit abordarea unor domenii de potențiale inaccesibile electrochimic într-o serie de medii și care permit producerea unor reacții cu transfer de electroni care, în condiții normale pe electrozi obișnuiți sunt imposibile din punct de vedere termodinamic.

Electrozii modificați chimic se îndepărtează net de ramura tradițională a adsorbției moleculelor și ionilor pe suprafața electrozilor. Diferența esențială constă în căutarea deliberată a unor metode rațional posibile de a imobiliza o substanță pe o suprafață de electrod, astfel încât electrodul să prezinte proprietățile chimice, electrochimice, optice și de altă natură ale moleculei (moleculelor) imobilizate [293—297]. Ca urmare, substanțele imobilizate se vor selecta pe baza proprietăților cunoscute și dorite, spre exemplu, să fie agenți rapizi de transfer extern de electroni, centri chirali, mediatori-catalizatori cu transfer de electroni pentru o reacție a substratului etc. Electrodul poate fi modificat astfel încât să prezinte aceste proprietăți. Reacțiile electrochimice ale substanțelor imobilizate sunt de asemenea specifice ; deoarece aceste specii aderă la suprafața electrodului, oferă o ocazie de a studia bazele reacțiilor electrochimice. Electrozii purtători de substanțe imobilizate pot fi modificați chimic, derivatizați, funcționalizați cu substanțe captate electrostatic și acoperiți cu polimer.

Cele mai studiate substanțe imobilizate sunt cele electrochimic reactive. Dacă schema de atașare moleculară este de așa natură încât substanța imobilizată poate (direct sau indirect) schimba electroni cu suprafața electrodului, electrodul prezintă răspuns electrochimic pentru oxidarea sau reducerea substanței. În reprezentarea intensitate-potențial, aceste răspunsuri se numesc *unde de suprafață*. Reacția nu implică transfer de masă difuzional semi-infinit, cel puțin într-un anumit interval de timp. Interfața transferului electrochimic poate fi reprezentată prin următoarea schemă :



(3—54)

unde „bucla" reprezintă chimia imobilizării, iar Ox și Red forma oxidată, respectiv redusă ale substanței imobilizate. Pentru ca reacția (3—54) să fie observată, nu este necesar ca Ox și Red să fie prezente în soluție în contact cu suprafața electrodului modificat. În soluție sunt prezenți doar ionii electrolitului suport.

Un exemplu de reacție de suprafață asemenea celei redate în schema (3—54) poate fi reprezentat prin unda de suprafață din voltamograma ciclică din figura 3.22., pentru reacția cu transfer de electroni ferocen ⇔ ⇔ fericiniu între un electrod de platină și o suprafață derivată cu ferocen, legate de platină prin chimia prezentată [298].

Solventul folosit în acest experiment este butironitrilul care conține doar Bu_4NClO_4 ca electrolit suport : unda electrochimică este generată numai de oxidarea și re-reducerea stabilă a celor $0{,}74 \cdot 10^{-10}$ mol · cm^{-2} de ferocen imobilizat.

Acest tip de investigații ale reacțiilor electrochimice face posibilă sondarea diferențelor termodinamice și cinetice de stare inițială/stare finală și a mecanismelor transferului de electroni, manipularea sistematică a structurii suprafeței, precum și investigarea reactivității suprafeței electrozilor în moduri care nu prezintă alternative accesibile în studiul substanțelor electroactive în soluții.

Principalele căi de imobilizare ale substanțelor electrochimic active, în vederea obținerii electrozilor modificați chimic sunt: legarea covalentă, chemosorbția și depunerea de filme.

Procesele de *imobilizare covalentă* a unei molecule optic active pe un electrod au fost descrise de Watkins și colaboratorii [297], și de substanțe electrochimic active pe electrozi de oxizi metalici, de către Murray și colaboratorii [296].

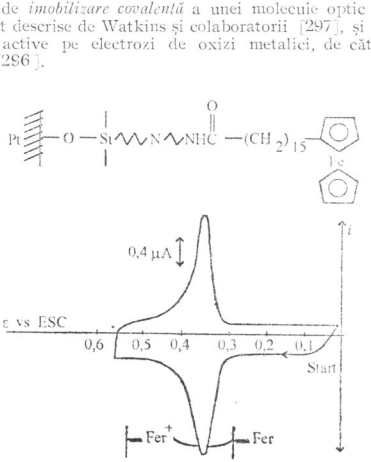


Fig. 3.22. Imobilizarea covalentă a unei molecule electroactive.

Schemele de legare covalentă includ procedee pentru atașarea atât a substratului monomolecular (în formă polimerică), cât și a stratului multimolecular pe situsurile electroactive.

Dezavantajele acestui procedeu constau în faptul că durează mult și este dificil de realizat.

Procedeul de imobilizare prin *chemosorbție* se referă la adsorbția ireversibilă a substanțelor electroactive pe suprafața electrozilor. Prima publicație în care apare și se discută noțiunea de imobilizare a unei funcțiuni redox prin legarea sa de o altă funcțiune cu capacități chemosorbtive cunoscute se pare că a fost cea a lui Hubbard și Lane [294, 295], care au chemosorbit olefine purtătoare de chinonă pe electrozi de Pt. Ulterior, au apărut numeroase studii despre chemosorbție pe electrozi de cărbune, Pt [299—301] sau Au [302, 303].

În cazul modificării unui electrod prin chemosorbție apare însă o problemă legată de controlul reproductibil al microstructurii suprafeței electrodului, această problemă constituind motivul pentru dezoltarea treptată a aplicațiilor electrozilor modificați chimic în electroanaliză, începând din 1970.

Ulterior s-a observat că speciile electroactive imobilizate pe suprafața electrodului atât prin legare covalentă, cât și prin chemosorbție sunt de obicei monostraturi, deci acoperirea pozițiilor active este mică, cu o reproductibilitate necorespunzătoare și o durată de folosire redusă.

Depunerea sub *formă de film* a substanțelor electroactive se referă la prepararea filmelor care conțin echivalentul mai multor straturi monomoleculare de centri electroactivi. Pot fi prezente între 2 și 10 monostraturi echivalente [293]. Filmul este menținut pe suprafața electrodului printr-o combinație a efectelor chemosorbtive și solubilității scăzute în soluție de contact.

Materialele depuse ca filme sunt de obicei polimeri organici, organometalici și cu proprietăți coordinative.

Comparativ cu electrozii modificați chimic monostrat, electrozii cu filme polimerice prezintă o stabilitate fizică și chimică ridicată, o suprafață de concentrare a pozițiilor active mare (în jur de $10^{-10} - 10^{-6}$ mol · cm $^{-2}$, corespunzând la $1 - 10^5$ monostraturi) și un răspuns electrochimic foarte sensibil. Aceste avantaje sunt asociate cu structura, compoziția și proprietățile polimerilor. Pentru modificarea suprafeței electrozilor, au fost folosite diferite filme polimerice, inclusiv polimeri redox, polimeri schimbători de ioni și polimeri ce prezintă conductibilitatea electronică.

În ultimul timp, electrozii modificați chimic cu polimer anorganic au atras atenția analiștilor, deoarece au stabilitate bună și reactivitate specifică. Cele mai multe filme polimerice anorganice includ albastru de Prusia și derivații săi [304—306] și zeoliți [305, 307].

Straturile polimerice pot fi obținute prin imersarea electrodului într-o soluție ce conține polimer dizolvat sau prin inducerea polimerizării monomerilor prin metode electrochimice.

Foarte utilizați sunt și electrozii pastă de cărbune modificați chimic. Ei se bazează pe incorporarea speciilor modificate direct și matricea de pastă de cărbune. Acești electrozi prezintă o serie de avantaje, și anume: sunt ușor de fabricat, suprafața modificată poate fi reînnoită și au flexibilitate mare pentru fixarea diferiților modificatori, inclusiv polimeri organici și

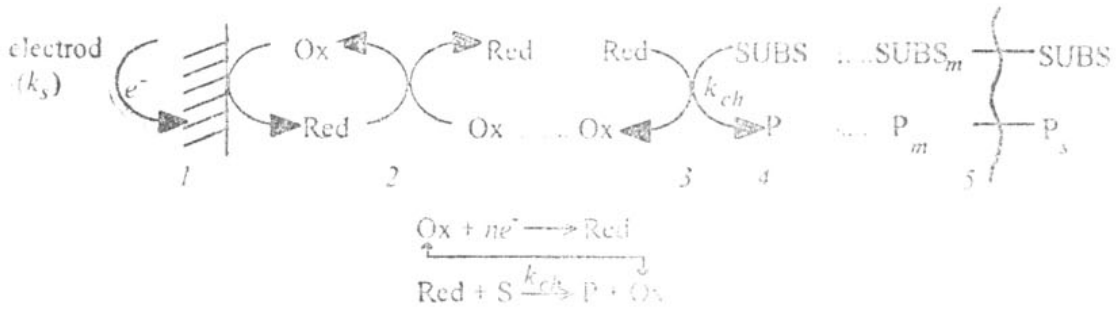


Fig. 3.23. Modelul unei reacții electrocatalizate pe un electrod cu film polimeric [313].

anorganici, rășini schimbătoare de ioni, compuși organici sau anorganici insolubili [308—310].

Electrocataliza [293, 311, 312] este una dintre cele mai importante teme de cercetare în cazul electrozilor modificați chimic. Aproape toți electrozii modificați chimic se bazează pe imobilizarea centrului redox pe suprafața electrodului. Electrocataliza pe un electrod modificat este o mediere a reacțiilor cu transfer de electroni, prin cuplul imobilizat Ox/Red, între electrod și un substrat (SUBS) care altfel ar da o reacție electrochimică lentă la un electrod nemodificat.

Electrocataliza mediată este reprezentată în figura 3.23. pentru un electrod cu film polimeric.

Reacția speciilor substrat pe bara electrodului este lentă și supratensiunea reacției este mare. Pe monostratul electrozilor modificați chimic, forma oxidată este rapid redusă la forma redusă Red, reducerea analitului (SUBS) ducând la obținerea unui produs P; într-un timp mediu Ox este regenerat, astfel încât formează un ciclu EC.

Pe electrodul cu film polimeric au loc procese de schimb de electroni *2* și difuzia substratului în film *4*, procese de transfer de electroni între electrod și stratul imobilizat *1*, transferul eterogen de electroni prin interfața SUBS/strat *3* și transferul de masă al speciilor SUBS și P *5*, caracterizând monostratul electrodului modificat chimic [313].

O reacție electrochimică catalizată a substratului poate avea loc la potențiale mai pozitive sau mai negative decât supratensiunea existentă la electrodul liber necesar pentru reducere, respectiv oxidare. Dacă viteza reacției de mediere k_{ch} este mare, și viteza de reducere a speciei Ox imobilizate și mai mare k_s, substratul SUBS este redus la un potențial și mai apropiat de cel format al cuplului Ox/Red, $\varepsilon^{\circ\prime}_{surf}$ (potențialul de reducere catalitică este dependent de k_{ch} și de $\varepsilon^{\circ\prime}_{surf}$). Valorile foarte apropiate ale potențialelor formale ale catalizatorului și speciilor substrat impun valori acceptabile ale randamentului reacției.

Schemele de modificare a electrozilor pot să nu implice folosirea de materiale electroactive. Suprafața poate fi modificată prin crearea unei „faze" speciale la suprafața electrodului. Un exemplu vechi de imobilizare prin legături covalente implică imobilizarea unui ester al unui aminoacid pe cărbune, realizată astfel încât să genereze o suprafață chirală a electrodului pentru electrosinteze enantiomeric selective. În afară de faze chirale, pot fi fixate pe electrod și straturi moleculare hidrofobe, bazice sau încărcate electric, care să genereze medii interfaciale ce vor facilita sau îngreuna anumite reacții chimice sau electrochimice. De exemplu, un film polimeric

cu o concentrație mare de situsuri cationice, poate să separe puternic și să rețină anioni (legare electrostatică) din soluția de contact. Dacă acești anioni sunt electrocativi, filmul schimbător de ioni poate prezenta un răspuns electrochimic pentru oxidarea sau reducerea acestora.

Proprietățile electrochimice mai pot fi obținute dacă se utilizează electrozi acoperiți cu bistraturi de filme redox care prezintă proprietăți captatoare de sarcini electrice. Într-un bistrat unde filmul polimeric de lângă electrod conține situsuri fixe ale cuplului redox Ox_1/Red_1, iar cel de-al doilea film polimeric, cel exterior, conține situsuri fixe ale cuplului Ox_2/Red_2, reacțiile cu transfer de electroni ale cuplului Ox_2/Red_2 vor fi mediate electrocatalitic de cuplul interior Ox_1/Red_1, ca în schema care urmează:

Fig. 3.21. Modelul unei reacții electrocatalizate pe un electrod modificat chimic cu un film polimer bistrat [293].

Dacă Ox_1/Red_1 și Ox_2/Red_2 au $\varepsilon^{\circ\prime}_{surf}$ suficient de diferite, conversia $Red_2 \rightarrow Ox_2$ devine ireversibilă. Cu alte cuvinte, în reacția din figura 3.24 starea de oxidare Ox_2 va fi captată în filmul exterior.

Sistemele redox active biologic dau adesea răspunsuri electrochimice lente datorită inaccesibilității centrului redox și/sau adsorbției nefavorabile. Studierea unor astfel de sisteme și aplicațiile lor electroanalitice implică, de obicei, adăugarea în sistem a unor cupluri care prezintă transfer reversibil de electroni, pentru a media reacția cuplului biologic sau detectarea electrochimică a produsului unei reacții între componentul biologic (de exemplu, o enzimă) și un analit (substrat).

Oxidarea și reducerea mediate la suprafața modificată a unui electrod și reducerea unui sistem biologic lent electrochimic pot fi, în principiu, efectuate prin atașarea la un electrod a unui mediator — catalizator redox cu $\varepsilon^{\circ\prime}_{surf}$ mai negativ, mai pozitiv sau aproximativ egal cu potențialul formal al cuplului biologic. Aceste trei situații au fost demonstrate pentru o soluție de citocrom C, prin acoperirea unor electrozi din Pt cu polimeri organosilanici instabili hidrolitic [293]. În cazul electroanalizei reversibile nu este necesar ca potențialul $\varepsilon^{\circ\prime}_{surf}$ al unui amestec să fie egal cu al substratului (citocrom C), ci doar să fie apropiat, iar cinetica transferului de electroni ferocen-citocrom C să fie rapidă.

În urma cercetărilor efectuate s-a constatat că nu este esențial ca suprafața modificată a unui electrod să se comporte ca un mediator de electroni. În acest caz atât răspunsul voltametric, cât și cel potențiometric pentru mai multe cupluri biologice au fost măsurate pe electrozi de aur pe care s-au adsorbit heterociclii cu azot (ca 4, 4'bpy) [293]. S-a presupus că efectele care apar se datorează formării unei punți între electrod și grupul hem al compusului adsorbit.

Cea mai favorabilă situație este însă aceea în care molecula biologică poate fi activată pentru transfer direct de electroni cu electrodul. Acest

lucru a fost realizat prin atașarea glucozoxidazei la un electrod de cărbune, folosind chimismul cu clorură cianurică. Reacția de reducere a grupării prostetice a enzimei a fost studiată prin voltametrie cu puls diferențială.

Ianniello și Yacynich [314] au folosit de asemenea clorură cianurică pentru a imobiliza glucozoxidaza (GOD) pe electrozii de cărbune, obținând astfel un senzor amperometric. GOD oxidează catalitic glucoza, producând apă oxigenată care se determină cantitativ din curentul de oxidare pe suprafața modificată, potențiostatată la +0,90 V. S-a observat că există o relație liniară între intensitatea curentului și concentrația substratului și că chimismul atașării covalente nu este degradat de potențialul pozitiv aplicat pentru generarea peroxidului.

Electrozii enzimatici se pot obține utilizând și matrici ale filmelor polimerice. Ye și colaboratorii [315] au realizat un electrod pentru glucoză pornind de la etoxipolimerul redox al lui Heller și chinoproteinele glucozdehidrogenază care produce o densitate mare de curent (1,8 nA · cm^{-2}).

În literatura de specialitate s-a semnalat apariția unui senzor de tip „swich" pentru glucoză [316]. Acest senzor a fost obținut prin acoperirea suprafeței unui electrod cu un film de poli-(1,2-diaminobenzen) ce conținea enzima. S-au obținut, de asemenea, senzori pentru diferite specii, inclusiv aminoacizi [317], fructoză [318], lactat [319], NADH [320] și altele [321].

O categorie de electrozi modificați chimic o constituie electrozii modificați „in situ" utilizați în voltametria de stripping electrochimic [322]. Acești electrozi au suprafața modificată prin adsorbția substanțelor organice (tip I), a ionilor complecși (tip II) și a metalelor (tip III). Modificarea suprafeței in situ prezintă avantajul că timpul necesar formării suprafeței pentru fiecare set de măsurări devine neglijabil și analizele durează mai puțin.

Aplicarea electrozilor modificați în chimia analitică [317, 322—327] deschide multe posibilități de îmbunătățire a selectivității analizelor datorită reactivului selectiv atașat suprafeței electrodului. Electrozii modificați chimic sunt ideali pentru determinări electroanalitice, inclusiv electrocataliză [328], preconcentrare și recunoaștere specifică [322—326].

3.2.3. Electrozi de referință

Electrozii de referință sunt acei electrozi care se bucură de proprietatea de a-și păstra potențialul constant, în anumite condiții, indiferent de soluția în care este imersat. În cadrul unei celule electrochimice față de electrodul de referință se măsoară variația potențialului electrodului de lucru. Ca și în polarografia clasică, în tehnicile polarografice și voltametrice pot fi utilizați ca electrozi de referință electrozii inerți (Pt, Au, grafit etc.) sau stratul de mercur de pe fundul vasului de electroliză [97]. Mercurul de pe fundul vasului poate reacționa cu componenții din soluția de cercetat. De aceea, în cele mai multe cazuri, ca electrozi de referință sunt folosiți electrozi de speța a II-a, asemenea electrodului de argint-clorură de argint, electrozii de calomel, electrodului de mercursulfat mercuros, etc., electrozi cu suprafață activă relativ mare, al căror potențial se menține constant pe durata trecerii curenților polarografici și voltametrici. În mod obișnuit, acești electrozi sunt separați de soluția

de cercetat prin intermediul unei diafragme sau al unei punți de sare. Ca diafragme sunt folosite filtre potrivite din sticlă sintetică posibil cu un strat de agar-agar. Bucățile de grafit sau de azbest nu sunt potrivite în acest scop, deoarece uzual acestea au o rezistență electrică mare și frecvent conțin impurități (în special azbestul).

Ionii soluției interne a electrodului de referință difuzează din spațiul electrodic, și, în unele situații interferă în determinări, ca de exemplu, atunci când electrodul de calomel este folosit ca electrod de referință la determinarea clorurii. În aceste situații drept electrod de referință se va folosi electrodul de mercur-sulfat mercuros sau electrodul de referință este conectat cu soluția de testat prin intermediul unei punți de sare.

Dacă oxigenul dizolvat în soluția electrodului în interiorul spațiului electrodic, este recomandată trecerea unui curent de azot prin compartimentul electrodului de referință [337].

O cădere de tensiune iR mare pe celulă provoacă distorsionarea curbelor voltametrice [338, 339]. Din acest motiv trebuiesc evitați curenții mari și valorile mari ale rezistenței interne a soluției. Această cădere de tensiune pe celulă poate fi suprimată într-o anumită măsură, atunci când se folosește o celulă cu trei electrozi. De asemenea, în vederea descreșterii efectului căderii de tensiune iR între electrodul de lucru și electrodul de referință, puntea de sare a electrodului de referință trebuie plasată cât mai aproape de electrodul de lucru, de exemplu, prin utilizarea capilarei Luggin, care în mod obișnuit este umplută cu electrolit suport.

Valorile potențialelor unor electrozi de speța a II-a folosiți ca electrozi de referință sunt prezentate în tabelele 3.10—3.12.

Tabelul 3.10.

Valorile potențialului electrodului de calomel măsurate față de electrodul normal de hidrogen la diferite temperaturi [340]

t °C	Electrolitul indiferent		
	KCl 0,1 *M*	KCl 1 *M*	KCl sat.
1	2	3	4
	Potențialul, Volți		
0	0,3380	0,2886	0,2601
5	0,3377	0,2876	0,2568
10	0,3374	0,2864	**0,2536**
15	0,3371	0,2852	**0,2503**
20	0,3368	0,2840	0,2471
25	0,3365	0,2828	0,2438
30	0,3362	0,2816	0,2405
35	0,3359	0,2804	0,2373
40	0,3356	0,2792	0,2340
45	0,3353	0,2780	0,2308
50	0,3350	0,2768	0,2275
1	2	3	4
60	—	—	0,2199
70	—	—	0,2124
80	—	—	0,2047
90	—	—	0,1967
100	—	—	0,1885

Tabelul 3.11.

Valorile potențialului electrodului Ag/AgCl în soluție apoasă (KCl 1 *M*) la diferite temperaturi [340]

t°C	ε, V vs. ENH	t°C	ε, V vs. ENH
0	0,2365	60	0,1963
5	0,2340	70	0,1878
10	0,2314	80	0,1787
15	0,2256	90	0,1695
20	0,2256	95	0,1651
25	0,2224	125	0,1330
30	0,2192	150	0,1320
35	0,2157	175	0,0708
40	0,2121	200	0,0348
45	0,2083	225	−0,0051
50	0,2044	250	−0,0540
55	0,2004	275	−0,0900

Tabelul 3.12.

Valorile potențialului Hg/Hg_2SO_4 măsurate față de electrodul normal de hidrogen la diferite temperaturi (H_2SO_4, $a_{SO_4^{2-}} = 1$) [340]

t°C	ε, V vs. ENH	t°C	ε, V vs. ENH
1	2	3	4
0	0,63495	35	0,60701
5	0,63097	40	0,60305
10	0,62704	45	0,59900
15	0,62307	50	0,59487

1	2	3	4
20	0,61930	55	0,59051
25	0,61515	60	0,58659
30	0,61107		

3.2.4. Folosirea computerului și automatizarea instrumentației electroanalitice

Revoluția microprocesoarelor din ultimii ani și, în particular, realizarea computerelor personale, a deschis posibilități noi și interesante pentru profesioniștii științelor experimentale [341]. Experiența acumulată arată că unele concepte de bază despre electronica analogă și digitală, microprocesoare, interfețe de achiziție a datelor, comunicări digitale și robotică permit extinderea limitelor tuturor tipurilor de echipamente de laborator. Astfel, un nivel ridicat de automatizare al tuturor tipurilor de

cercetare experimentală, cât şi al testelor de rutină poate fi obţinut relativ uşor. Mai mult, aceste posibilităţi sunt regăsite în cadrul efectelor economice ale majorităţii laboratoarelor, justificând costurile legate de investiţii suplimentare.

Cu toate acestea, trebuie accentuat că automatizarea presupune un înalt nivel al pregătirii cercetătorului. El trebuie antrenat şi în domeniile interdisciplinare înrudite, care, în majoritatea cazurilor sunt diferite de propriile domenii de competenţă şi au sens în curriculum studiilor proprii profesionale. Cărţile tehnice despre aceste subiecte sunt adesea greu de înţeles de către noii veniţi în domeniu, iar atunci când există, ele se adresează unor cititori deja avizaţi asupra noţiunilor şi conceptelor specializate.

A. Automatizarea şi electroanaliza. Dispozitivele şi sistemele automate moderne se bazează pe folosirea componentelor electronice. Dezvoltarea explozivă a microelectronicii şi a sistemelor automate de calcul a schimbat modul nostru de lucru eliberându-ne de încercări greoaie, aride şi permiţându-ne dedicarea eforturilor pentru activităţi creative. Timpul cercetătorului-specialistului poate fi utilizat în studiul unor strategii de lucru mai eficiente şi în planificarea cercetării. Mai mult, automatizarea în laboratorul de analiză permite efectuarea unor tipuri noi de experimente, cum ar fi cele care implică achiziţia şi prelucrarea unor cantităţi mari de date într-un timp scurt sau controlul şi reglarea simultană a unui număr mare de parametri.

În perioada de început în automatizare, înaintea introducerii microprocesorului, sistemele automate au fost realizate cu dispozitive mecanice, dar astfel de sisteme nu s-au dovedit flexibile, ele fiind destinate pentru anumite scopuri determinate „a priori", neputând fi utilizate în alte scopuri. Astăzi majoritatea sistemelor automate utilizate în laboratoare sunt controlate de microprocesoare sau chiar de sisteme computerizate puternice. Aceste dispozitive complexe fac posibilă achiziţia, stocarea şi prelucrarea unei cantităţi imense de informaţie. Interesul pentru obţinerea unei cantităţi mari de date creşte, întrucât dezvoltarea şi folosirea instrumentaţiei analitice uşurează obţinerea lor. Cantităţi mari de date pot fi generate într-un timp scurt de către instrumente capabile să realizeze analiza multicomponent, cum ar fi cromatografele, spectrometrele multicanal sau ansamblurile polarografice şi voltametrice.

Pe de altă parte microprocesoarele furnizează multe moduri puternice şi flexibile pentru realizarea automatizării complete a laboratorului. Oricum, în locul construirii unui sistem automat cu mai multe microprocesoare este de preferat să se utilizeze un sistem automat cu folosirea computerului. Astăzi, automatizarea este mult uşurată de utilizarea calculatoarelor personale, care sunt tot mai performante, compacte şi ieftine. De asemenea, ele pot „comunica" cu instrumentele de analiză şi cu tot felul de dispozitive utilizând interfeţe standard şi pot fi programate prin folosirea unor limbaje de programare specializate. Multe instrumente de laborator sunt furnizate cu interfeţe adecvate pentru comunicare cu microcomputere. Aceasta permite implementarea de experimente controlate automat prin utilizarea şi reanalizarea aceloraşi parametri.

Analiza unei probe este un proces complex. În funcţie de obiectivele ce trebuie atinse şi de dificultăţile implicate, automatizarea acestui proces poate fi realizată într-un mod simplu, de obicei, în funcţie de mărimea fizică măsurată. Oricum, efectuarea unei măsurări este doar una dintre

multele etape întâlnite într-un proces analitic și adesea este ușor de automatizat. Dispozitivele automate mai sofisticate sunt necesare pentru realizarea mișcărilor mecanice complexe pentru unele operații ca : luarea probei, condiționarea fizică a probei, condiționarea chimică a probei, dizolvarea, calibrarea și măsurarea, prelucrarea, evaluarea rezultatelor și luarea deciziilor etc. [341, 342].

Etapele care trebuie urmate într-un proces analitic, precum și unele procedee utilizate curent pentru automatizarea acestor etape sunt prezentate în tabelul 3.13. În unele cazuri soluția unei probleme de automatizare poate fi simplă, de exemplu, o valvă acționată de un motor. Alte probleme necesită utilizarea unor elemente mai complicate cum ar fi brațele sofisticate.

Tabelul 3.13.

Automatizarea etapelor unui proces de control analitic

Operația	Observații	Echipament
Luarea probelor	Solide Lichide Gaze	Robot Dozator Trapă de gaze
Condiționarea fizică a probelor	Reducerea mărimii Uscarea Dizolvarea Filtrarea Centrifugarea	Robot, moară, dozator Robot, cuptor, lampă IR Robot, agitator, încălzitor Robot, filtru Robot, centrifugă
Condiționarea chimică a probelor	Cântărirea Luarea probelor alicote Injectarea Extracția cu solvenți Ajustarea *p*H-ului Mascarea Derivatizarea	Robot, balanță Robot, dozator, pipete Robot, injector Robot, sistem de extracție Robot, agitator, reactor Robot, agitator, reactor Robot, agitator, reactor
Calibrarea și măsurarea	Calibrarea Măsurarea Traducerea Amplificarea Condiționarea semnalului	Reactor, stativ cu standarde Robot, senzor Traductor Amplificator Filtru pentru zgomot, digitalizare
Tratarea datelor, evaluarea rezultatelor, luarea deciziilor	Stocarea datelor	Microprocesor dedicat și computer gazdă

Uneori microprocesoare „dedicate" sunt utilizate între instrumente și un calculator central. Este uzual să se controleze deplasarea geometrică a componentelor instrumentului de măsură, achiziția și transferul datelor, precum și luarea deciziilor asupra procesului ; acestea din urmă pot fi făcute de către calculatorul central. Astfel, se poate stabili un feedback continuu între unitatea centrală și procesul controlat.

Două exemple în acest sens sunt redate schematic în figurile 3.25 și 3.26. [343], iar în figura 3.27. este prezentat un sistem computerizat pentru voltametria de stripping electrochimic.

Monitorizarea continuă a unui astfel de sistem poate fi obținută prin intermediul unui tub de raze catodice, a unui monitor video sau a unui

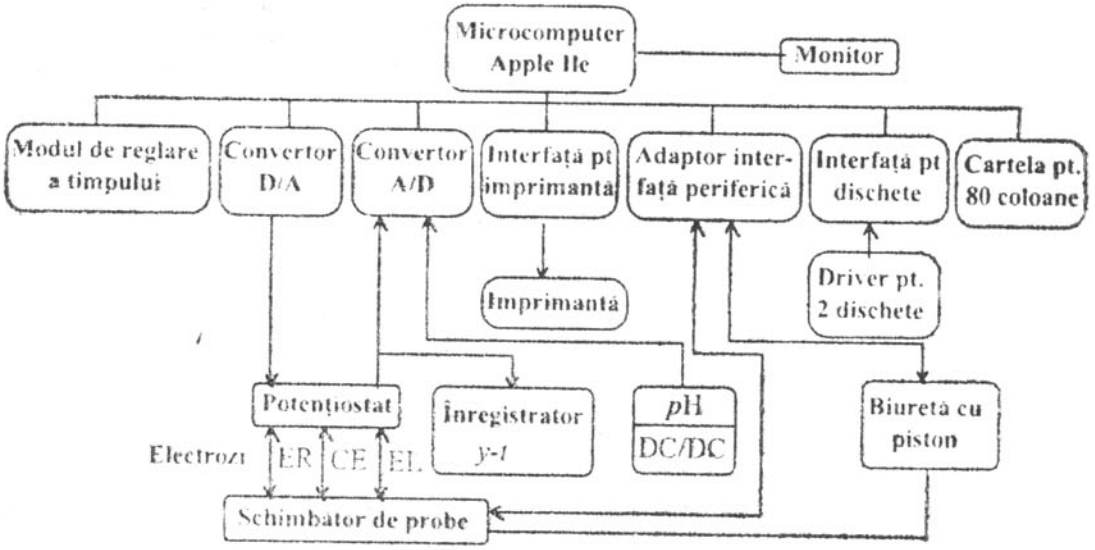


Fig. 3.25. Reprezentarea schematică a unui sistem polarografic computerizat pentru schimbarea probelor și de achiziție a datelor.

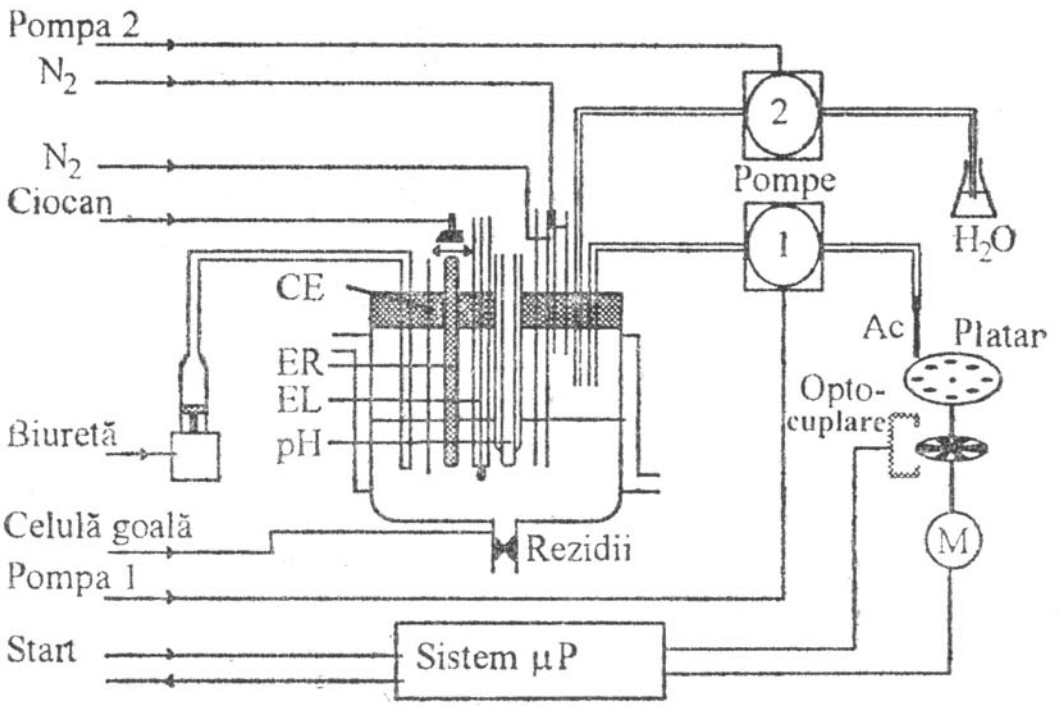


Fig. 3.26. Reprezentarea schematică a unui schimbător de probe pentru polarografie și voltametrie.

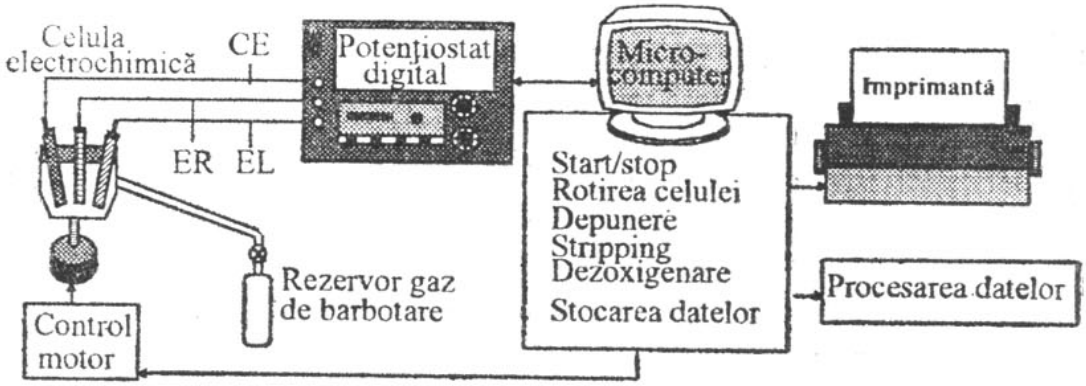


Fig. 3.27. Reprezentarea schematică a unui sistem computerizat pentru voltametria de stripping electrochimic.

înregistrator. Datele pot fi stocate pe diverse tipuri de suporturi magnetice. Informații noi de ordonare sau modificări ale programului de control sunt efectuate printr-o operație simplă la consola aparatului.

Automatizarea unor astfel de operații variate necesită cunoștiințe interdisciplinare, incluzând electronică analogă și digitală, arhitectura microprocesoarelor și a computerelor, comunicări digitale și robotică etc.

B. Moduri de operare ale calculatorului și punerea la punct a unei probleme de automatizare. Sistemele automate moderne se bazează exclusiv pe folosirea calculatoarelor. Cele trei tipuri de relații între experimente, computere și om, care sunt întâlnite în mod obișnuit sunt ilustrate în figura 3.28.

Operația off-line a unui calculator este modul în care calculatorul este utilizat aproape exclusiv ca element de calcul, caz în care datele sunt colectate de la experiment printr-un proces manual, fără ajutorul calculatorului, date care trebuie transferate manual calculatorului pentru prelucrare. Rezultatele sunt retriate, studiate și utilizate pentru desemnarea experimentelor noi.

În operațiile on-line există o legătură între experimente și calculator. Datele trec direct de la experiment la calculator, unde sunt procesate și se iau deciziile. Aceste decizii se bazează pe un program, pe informația

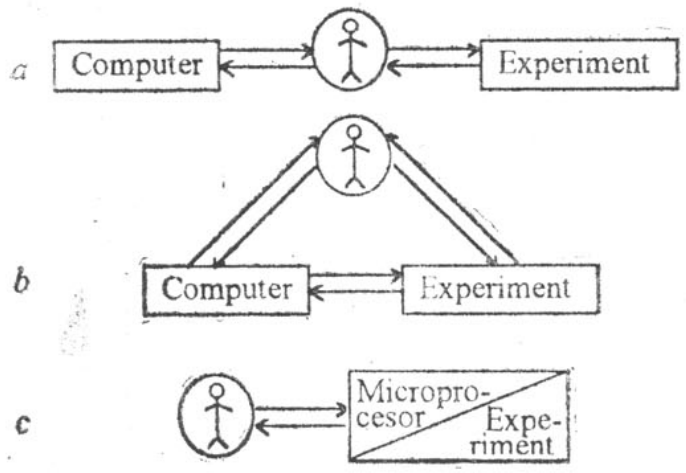


Fig. 3.28. Moduri de operare a calculatorului în cadrul sistemelor automatizate de laborator: *a* — off-line; *b* — on-line; *c* — in line.

dată calculatorului, pe durata experimentului și pe datele procesate. Comenzile sau datele rezultate de la calculator pot fi returnate experimentului pentru a le controla. Importanța proceselor on-line a crescut în ultimul timp, mai ales de când calculatoarele personale (PC) au devenit ieftine și populare. Utilizarea calculatoarelor personale pentru operații on-line permite controlul operațiilor cu timp de desfășurare foarte scurt (msecunde sau mai mic) pe o bază de timp reală.

Pe de altă parte, producătorii de instrumente de laborator au devenit repede conștienți de avantajele incorporării calculatoarelor în alte instrumente și, în consecință, au apărut instrumente cu operare in-line. În acest mod de operare calculatorul și instrumentul sunt integrate complet.

Pentru punerea la punct a unei probleme de automatizare trebuie luate în considerare următoarele aspecte:

— definirea problemei și a obiectivelor;
— metodele analitice disponibile (fizice, chimice sau fizico-chimice);
— controlul sistemelor mecanice prin interfețe cu calculatorul;
— cerințele de comunicare între elemente și tipul protocolului utilizat (RS 232C, IEEE 488 etc.).

În prezent precondiționarea pentru automatizare este o trăsătură relevantă a instrumentelor comerciale. Când trebuie procurată o nouă porțiune de echipament trebuie avut în vedere faptul dacă există o interfață I/O adecvată pentru comunicarea cu alte elemente. Aceasta va face ca instrumentul sau accesoriul să fie capabil să transmită date și să primească comenzi.

BIBLIOGRAFIE

1. S. Jira, T. P. Rao, CRC, Crit. Rev. Anal. Chem., 259—281, 1985.
2. P. M. Bersier, J. Pharm. Biomed. Anal., 1, 474, 1985.
3. P. M. Bersier, J. Bersier, Analyst, 114, 1530—1544, 1989.
4. F. W. Smith, *Polarography of Molecules of Biological Significance*, Academic Presc Inc. London, LTP, 1979.
5. P. Zuman, *Topics in Organic Polarography*, Plenum Press, London, New York, 1970.
6. J. Volke, F. Liska, *Electrochemistry in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994, p. 21.
7. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, J. Wiley, New York, 1980, p. 777.
8. L. Meites, in *Techniques of organic chemistry*, A. Wisserberger (ed.), partea 4, Vol 1, J. Wiley, New York, 1960.
9. J. Volke, A. Kejharova-Ryvalova, O. Manousek, L. Wasilevska, J. Electroanal. Chem., 161, 205, 1984.
10. M. Krejcik, M. Danek, F. Hartl, J. Electroanal. Chem., 1992.
11. B. Kastering, in *Progres in Polarography*, P. Zuman, L. Meites, I. M. Kolthoff (ed.) Vl. 3, J. Wiley, New York, 1972, p. 195.

12. J. Klima, J. Ludvik, J. Volke, M. Krikova, V. Skala, J. Kuthan, J. Electroanal. Chem., 161, 205, 1984.
13. J. Ludvik, J. Volke, J. Kuthan, J. Electroanal. Chem., 119, 301, 1986.
14. P. Zuman, Fortschr. Chem. Forsch., 12, 1, 1969.
15. A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1980, p. 117.
16. I. Tănase, *Metode instrumentale de analiză. Metode electrometrice*. Editura Universităţii Bucureşti, 1993, p. 204.
17. P. O. Kane, J. Polarogr. Soc., VII, 58, 1961.
18. A. Mikolajek, Mikrochim. Acta, 6, 1229, 1969.
19. S. Holvirsen, E. Jacobsen, Anal. Chim. Acta, 59, 127, 1972.
20. J. Fidelius, M. Zietek, A. Mikolajek, Z. Gruchowska, Mikrochim. Acta, 1, 84, 1972.
21. E. Jacobsen, T. V. Jacobsen, T. Rojahn, Anal. Chim. Acta, 64, 473, 1973.
22. W. D. Mason, B. Sandman, J. Pharm. Sci., 65, 599, 1976.
23. Y. J. Hexrowsk, P. Zuman, *Practical Polarography*, Plenum Press, New York, 1969.
24. I. Lindquist, S. M. Farroha, Analyst, 100, 377, 1975.
25. A. Gulaid, M. Sc. Dissertation, Chelsa College, University of London, 1976.
26. J. A. F. Desilva, N. Stronjny, O. Munno, Anal. Chim. Acta, 65, 23, 1973.
27. C. R. Knevel, Anal. Biochem., 22, 179, 1968.
28. W. J. Blaedel, R. A. Jenkins, Anal. Chem., 32, 1137, 1975.
29. G. Dryhurst, Anal. Chim. Acta, 59, 127, 1972.
30. K. G. Blass, R. J. Thibert, Microchem. J., 19, 1, 1974.
31. S. Halvorsen, E. Jacobsen, Anal. Chim. Acta, 59, 127, 1972.
32. J. Heyne, J. Proces, Chem. Zvesti, 18, 245, 1964.
33. J. Seifert, J. Davidek, J. Chromat., 59, 446, 1971.
34. G. S. Porter, J. Beresford, J. Pharm. *Pharmacol.*, 18, 223, 1966.
35. Y. E. Orlov, Y. L. Ignatov, Y. V. Shostenica, Med. Prom. SSSR, 18, 44, 1964.
36. An. Lasheen, Proc. Amer. Soc. Hart. Sci., 77, 135, 1961.
37. H. Oelschlager, S. Lumbatoruon, J. Volke, G. Z. Kraft, Anal. Chem., 279, 257, 1976.
38. J. Fidelius, M. Zietek, Midrochim. Acta, 5, 10101, 1970.
39. J. Prokes, F. Vorel, Chem. Zvesti, 14, 818, 1960.
40. K. Mithers, Acta Pharm. Tox. KBH, 18, 199, 1961.
41. K. V. Thrivikrman, C. Pefshabge, R. N. Adams, Life Sci., 15, 1335, 1974.
42. M. R. Smyth, Ph. D. Thesis, University of London, 1976.
43. E. Essien, Comunicare privată, 1974.
44. J. A. Groves, Ph. D. Thesis, University of London, 1976.
45. M. Skora-Zietek, Dissert. Pharm., 17, 304, 1965.
46. H. W. Nurnberg, G. Wolff, Z. Anal. Chem., 216, 169, 1966.
47. B. Fleet, Anal. Chim. Acta, 36, 304, 1966.
48. M. Pribl, J. Nedbalkova, Z. Anal. Chem., 224, 224, 1969.
49. Y. I. Turyan, O. A. Tolstikova, Th. Krasmoda, Politeh. Inst., 63, 95, 1974.
50. B. K. Afgan, A. V. Kulkarni, J. F. Ryan, Anal. Chem., 47, 488, 1975.
51. M. Koutocek, J. Zavadilova, Coll. Czech. Commun., 37, 3212, 1972.
52. D. R. Brown, G. S. Parter, A. E. Williams, J. Pharm. Pharmacol, 26, 95, 1974.

53. V. B. Bezugli, S. Shtal's, I. N. Bmitrieva, L. V. Kononenko, Zav. Lab. 38, 1967, 1972.
54. M. Dezelic, M. Trkuovnik, R. Popovic, D. Dumitrijevic, Acta Pharm. Jugoslav., 17, 81, 1967.
55. Z. Bardadij, V. Fiserova-Bergerova, E. Lederrer, *Pracovni Lab.*, 16, 416, 1964.
56. H. Lund, P. Iversen, *in Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guid*, Manuel M. Berzier (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1973, p. 208.
57. P. T. Cottrell, C. K. Mann, J. Electrochem. Soc., 116, 1499, 1969.
58. R. R. Rao, S. B. Milliken, S. L. Robinson, C. K. Mann, Anal. Chem., 42, 1076, 1970.
59. G. Chauques, D. Serve, J. Electroanal. Chem., 27, 3, 1970.
60. R. J. Josinski, S. Kirkland, Anal. Chem., 39, 1663, 1967.
61. R. J. Josinski, S. Carroll, Anal. Chem., 40, 1908, 1968.
62. J. M. Sullivan, D. C. Harison, R. Keller, J. Electrochem. Soc., 117, 779, 1970.
63. C. K. Mann, *Nonaqueous Solvents for Electrochemical Use, in Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed.), Marcel Dekker, New York, 1969, p. 57.
64. C. K. Mann, K. K. Barns, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York, 1970.
65. P. Vydra, K. Stulik, E. Julakova, *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Harwood, Chichester, 1976, p. 179.
66. H. A. Strobel, W. R. Heineman, *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach, Third edition*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989, p. 1067.
67. M. E. Rollie, G. Patonay, I. M. Warner, *Industrial Engineering Research*, 26, 1, 1987.
68. J. N. Brown, M. Hewins, J. H. M. Nan Derlinden, J. Chromatogr., 204, 115, 1981.
69. L. R. Synder, J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, J. Willey, New York, 1974.
70. J. J. Kirkland, *Modern Practice of Liquid Chromatography*, J. Wiley, New York, 1977, p. 182.
71. B. J. Norris, M. L. Meckstrath, W. R. Heineman, Anal. Chem., 48, 630, 1976.
72. R. Bartins, M. Banzhof, M. Bogan, E. Wihhime, Anal. Chem., 43, 806 1971.
73. F. Senftleber, D. Bowling, M. Soniastahr, Anal. Chem., 55, 810, 1983.
74. L. Michel, A. Zatka, Anal. Chim. Acta., 105, 109, 1979.
75. E. F. Bowden, D. Cohen, F. M. Hawkridge, Anal. Chem, 54, 1005, 1982.
76. F. M. Hawkridge, J. E. Perton, H. N. Boulent, Anal. Chem., 49, 1646, 1977.
77. W. B. Lund, L. N. Opheim, Anal. Chim. Acta, 79, 35, 1975.
78. M. A. Fox, S. W. Staley, Anal. Chem., 48, 992, 1976.
79. C. Yarnitzky, E. Ouziel, Anal. Chem, 48, 2024, 1976.
80. R. C. Bucheta, L. J. Papa, J. Chromatogr. Sci., 14, 213, 1976.
81. W. A. McCretan, R. A. Dusrt, Anal. Chem., 50, 2108, 1978.
82. L. J. Cline-Love, M. Skrilec, J. G. Habarta, Anal. Chem., 52, 754, 1980.
83. L. R. Sydner, J. Chromatogr., 204, 115, 1981.
84. S. L. Bell, J. H. Demas, Rev. Sci, Instrum., 53, 1298.
85. L. M. Baugh, K. L. Bladen, F. L. Tye, J. Electroanal. Chem., 145, 339, 1983
86. L. M. Baugh, K. L. Bladen, F. L. Tye, J. Electroanal. Chem., 145, 335, 1983.

87. J. Zechner, N Z Getoff, A Naturfosch , 40a, 37, 1985
88. W Lund, M Hanisaal, T Greibrokk, J Chromatogr , 173, 249, 1979.
89. L Meites, T Meites, Anal Chem , 20, 984, 1948.
90. M. G. Noak, *Mater Perform.*, 21(3), 26, 1982.
91. D. D. Willis, R. R. Miller, Anal. Chem., 34, 667, 1962.
92. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publishers Inc., 1994, p. 69.
93. L. R. Taylor, R. B. Papp, B. D. Potlard, *Instrumental Methods for Determining Instruments*, VCH Publishers Inc., 1994, p. 93.
94. I. Tănase, *Metode instrumentale de analiză. Metode electrometrice*, Editura Universității Bucureşti, Bucureşti, 1993, p. 205.
95. W. M. Peterson, Inter. Lab., ian/feb. 1980, p. 51.
96. J. Heyrowsky, J. Kuts, *Principles of Polarography, Publishing House of the Czechoslovak* Academy of Sciences, Praga, 1965, p. 46.
97. F. Vydra, K. Stulik, E. Julakova, *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Harwood Ltd. 1976, p. 134.
98. W. Kemula, Z. Kublik, Advan. Chem. Instr., 2, 123, 1963.
99. W. Kemula, Z. Kublik, S. Glodowski, J. Electroanal. Chem., 1, 91, 1959/1960.
100. P. Ya Kaplan, D. M. Chigirev, Zavadsk. Lab., 28, 101, 1962.
101. M. Breant, J. C. Merbin, Bull. Chem. Soc. France, 2295, 1961.
102. R. Neeb, *Inverse Polarohraphie und Voltammetrie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1969, p. 94.
103. K. W. Gardner, L. B. Rogers, Anal. Chem., 25, 1393, 1953.
104. L. Jensovsky, Chem. Technol., 13, 519, 1981.
105. A. I. Kamenev, E. N. Vinogradova, Zh. Anal. Khim., 20, 1064, 1965.
106. A. G. Stromberg, E. Zakharova, Zavadsk. Lab., 30, 261, 1964.
107. W. L. Undekofler, I. Shain, Anal. Chem., 33, 1966, 1961.
108. P. Beron, J. Dolezal, E. Harbankova, Coll, Czech. Chem. Commun., 33, 308, 1968.
109. I. E. Krasnova, A. I. Zebreva, Zh. Analit. Khem., 23, 1039, 1969.
110. K. Micka, Chem. Listy, 55, 475, 1961.
111. P. Beran, J. Dolezal, E. Tvrzicka, Coll Czech. Chem. Commun., 32, 4139, 1967.
112. V. A. Igolinski, A. G. Stromberg, Zavodsk. Lab., 80, 656, 1964.
113. V. G. Nagaev, M. S. Zakharov, V. V. Pnev, Zh. Analitik, 25, 1450, 1970.
114. T. M. Florence, J. Electroanal. Chem., 409, 9, 1972.
115. F. Vydra, M. Stulikova, P. Petak, J. Electroanal. Chem., 40, 99, 172.
116. J. W. Bixler, S. Brukenstein, Anal. Chem., 37, 791, 1965.
117. W. J. Alberg, M. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Oxford University Press, Oxford, 1971.
118. G. W. Tindal, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 40, 1051, 1968.
119. G. W. Tindal, S. Bruckenstein, J. Electroanal. Chem., 22, 367, 1969.
120. G. W. Tindal, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 40, 1636, 1968.
121. G. W. Tindal, S. Bruckenstein, Electrochim. Acta, 16, 256, 1971.
122. V. A. Vicente, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 44, 297, 1972.
123. L. Kiss, J. Farkas, Magy. Kem. Folyoirat, 75, 66, 1969.
124. P. Jacquat, J. Dye, Bull. Soc. Chim. France, 1273, 1969.
125. D. P. Sandoz, R. M. Peekema, H. Freund, C. E. Morrison Jr., J. Electroanal. Chem., 24, 165, 1970.
126. T. Miwa, A. Mizukie, Microchim. Acta, 425, 1970.
127. R. N. Adams, Progr. Polarogr., 2, 503, 1962.
128. S. P. Perone, Anal. Chem., 35, 209, 1963.
129. S. P. Perone, H. E. Stopelfeldt, Anal. Chem., 38, 796, 1966.

130. Kh. Z. Brainina, Talanta, 18, 513, 1971.
131. Kh. Z. Brainina, E. Neyman, *Electroanalytical Stripping Methods*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1993, p. 35.
132. F. J. Miller, H. E. Zittel, Anal. Chem., 35, 1866, 1963.
133. H. E. Zittel, F. J. Miller, Anal. Chem., 37, 200, 1965.
134. D. L. Manning, G. Mamantov, J. Electroanal. Chem., 7, 102, 1964.
135. U. Eisner, H. B. Mark, Jr., J. Electroanal. Chem., 29, 345, 1967.
136. H. Monien, H. Specker, K. Zinnke, Anal. Chem., 225, 342, 1967.
137. T. E. Edmonds, Anal. Chim. Acta, 117, 1, 1985.
138. M. A. Dayton, J. C. Brown, K. J. Stutts, R. H. Wightmann, Anal. Chem., 52, 946, 1980.
139. R. S. Robinson, R. L. McCreery, Anal. Chem., 53, 997, 1981.
140. T. E. Edmonds, J. Gouliang, Anal. Chim. Acta, 151, 99, 1983.
141. M. P. Brazell, C. A. Mardensen, J. Pharmacol., 75, 539, 1985.
142. W. Armstrong-James, J. J. Millar, J. Neurosc. Methods, 1, 279, 279, 1981.
143. C. W. Anderson, M. R. Cushman, J. Neurosch., 4, 435, 1981.
144. M. R. Cushman, B. G. Bennet, C. W. Anderson, Anal. Chim. Acta, 130, 323, 1991.
145. R. G. Compton, B. G. Bennet, C. W. Nanderson, Anal. Chim. Acta, 205, 1, 1.
146. J. Ruzicka, E. Hansen, Chem. Technol., 9, 756, 1979.
147. J. Ruzicka, E. Hansen, Anal. Chim. Acta, 114, 14, 1980.
148. J. Ruzicka, E. Hansen, *Flow-Injection Analysis*, John Wiley, New York, 1981.
149. C. B. Ranger, Anal. Chem., 53, 20A, 1981.
150. J. Ruzicka, Anal. Chem., 55, 1040A, 1983.
151. D. A. Raston, R. E. Shoup, P. T. Kissinger, Anal. Chem., 54, 1417A, 1982.
152. R. E. Shoup (ed.), *Recent Reports on Liquid Chromatography Electrochemistry*, B. A. S. Press Woot Lafayette, IN, USA, 1982.
153. M. Reginald, C. R. Penner, Anal. Chem., 21, 59, 1971.
154. R. M. Wightman, Anal. Chem., 53, 1125A, 1981.
155. J. O. Howell, Current Separation, 12, 2, 1993.
156. T. E. Edmonds, Anal. Chim. Acta, 175, 1, 1985.
157. K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman, J. Electroanl. Chem., 196, 417, 1985.
158. M. A. Dayton, J. C. Brown, K. J. Stutts, R. H. Wightmann, Anal. Chem., 52, 946, 1980.
159. Y. Salto, Rev. Polarogr. (Japan), 15, 177, 1968.
160. D. Shoup, A. Szabo, J. Electroanal. Chem., 160, 27, 1984.
161. H. A. Lantinen, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 61, 3364, 1939.
162. Z. G. Soos, P. J. Lingane, J. Phys. Chem., 68, 3321, 18649.
163. C. R. Ito, S. Asakura, K. Noble, J. Electrochem. Soc., 118, 698, 1972.
164. J. B. Flangan, L. Marcoux, J. Phys. Chem., 77, 1051, 1973.
165. K. Aoki, J. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 122, 19, 1981.
166. K. Aoki, J. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 122, 315, 1981.
167. T. Hepel, J. Osteryoung, J. Phys. Chem., B6, 1406, 1982; 87, 1278, 1983.
168. J. Heinze, J. Electroanal. Chem., 124, 73, 1981.
169. K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem., 122, 1, 1981.
170. J. C. Myland, K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem., 147, 295, 1983.
171. D. Shoup, A. Szabo, J. Electroanal. Chem., 140, 237, 1986.
172. A. Bezegh, J. Janata, J. Electroanal. Chem., 215, 139, 1986.
173. D. Shoup, A. Szabo, J. Electroanal. Chem., 160, 1, 1984.
174. B. Spelser, S. Pons, Can. J. Chem., 60, 1352, 1982.

175. B. Spelser, S. Pons, Can. J. Chem., 61, 156, 1983.
176. M. Kakhana, H. Ikeuchi, G. P. Sato, K. Tokuda, J. Electroanal. Chem., 108, 381, 1980.
177. M. Kakhana, H. Ikeuchi, G. P. Sato, K. Tokuda, J. Electroanal. Chem., 117, 201, 1980.
178. J. Heinze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 785, 1980.
179. H. Ikeuchi, M. Sato, J. Electroanal. Chem., 162, 321, 1984.
180. A. S. Baranski, W. R. Fawcett, C. M. Gilbert, 57, 166, 1985.
181. K. Aoki, J. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 160, 335, 1984.
182. K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 171, 219, 1984.
183. J. Heinze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85, 1096, 1981.
184. Z. Galus, J. O. Schenk, R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., 135, 1, 1982.
185. B. Speiser, S. Pons, Can J. Chem., 60, 2469, 1982.
186. J. F. Cassidy, S. Pons, A. S. Hinman, B. Speiser, Can. J. Chem., 62, 716, 1984.
187. J. O'Dea, M. Wojceichowski, J. Osteryoung, K. Aoki, Anal. Chem., 202, 23, 1986.
188. D. P. Whelan, J. J. O'Dea, J. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 202, 23, 1986.
189. K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 182, 381, 1985.
190. A. S. Baranski, J. Electrochem. Soc., 133, 93, 1986.
191. I. Ya. Levitin, A. L. Sigan, V. Yu Filinocski, Sov. Electro., 19, 1070 1984.
192. J. O. Howell, R. M. Weightman, Anasl. Chem., 56, 523, 1984.
193. P. Bindra, A. P. Brown, M. Fleischmann, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 58, 39, 1975.
194. M. A. Dayton, A. G. Ewing, R. M. Wightmann Anal. Chem., 52, 2392, 1980.
195. M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan, J. Electroanal. Chem., 177, 97, 1984.
196. M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan, J. Electroanal. Chem., 177, 115, 1984.
197. J. Heinze, Angew. Chem. Int., Ed. Engl., 23, 831, 1984.
198. K. Aoki, K. Honda, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 182, 267, 1985.
199. C. A. Amatore, M. R. Deakin, R. M. Wightman, J. Electroanal. Chem., 206, 23, 1986.
200. K. Aoki, K. Honda, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 186, 79, 1985.
201. F. Gonon, M. Jouvet, J. P. Pujol, Anal. Chem., 51, 1484, 1979.
202. S. Sujaritvanichpong, K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 199, 271, 1986.
203. K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 206, 47, 1986.
204. P. M. Kovach, W. L. Caudill, D. G. Peters, R. M. Wightman, J. Electroanal. Chem. 185, 285, 1985.
205. K. Aoki, K. Honda, K. Takuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 195, 51, 1985.
206. J. Dutt, T. Singh, J. Electroanal. Chem., 182, 259, 1985.
207. A. M. Bond, T. L. E. Henderson, W. Thomas, J. Phys, Chem., 90, 2911, 1985.

208. A. Szabo, D. K. Cope, D. E. Tollman, P. M. Kovach, R. M. Wightman, J. Electroanal. Chem., 217, 417, 1987.
209. S. Coen, D. K. Cope, D. E. Tallman, J. Electroanal. Cehm., 215, 29, 1986.
210. M. A. Deakin, R. M. Wightman, C. A. Amatore, J. Electroanal. Chem., 215, 49, 1986.
211. Y.-T. Kim, D. M. Scarmulis, A. G. Ewing, Anal. Chem., 58, 1782, 1986.
212. D. R. MacFarlane, D. K. Y. Wong, J. Electroanal. Chem., 185, 197, 1985.
213. M. Fleischman, S. Bardyopadhyay, S. Pons, J. Phys. Chem., 89, 5537, 1985.
214. A. Rusell, K. Repka, T. Dibble, J. Goroghchian, J. J. Smith, S. Pons, Anal. Chem., 58, 2961, 1986.
215. L. Geng, A. G. Ewing, J. C. Jernigan, R. W. Murray, Anal. Chem., 58, 852, 1986.
216. A. G. Ewing, B. J. Feldman, R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., 172, 145, 1984.
217. B. J. Feldman, A. G. Ewing, R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., 194, 63, 1985.
218. A. G. Ewing, B. J. Feldman, R. W. Murray, J. Phys. Chem., 89, 1263, 1985.
219. B J. Feldman, R. W. Murray, Anal. Chem., 58, 2844, 1986.
220. H. S. White, G. P. Kittlesen, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 206, 5375, 1984.
221. G. P. Kittlesen, H. S. White, M. S. Wrighton, J. Phys. Chem., 106, 7389, 1984.
222. E. W. Paul, A. J. Rico, M. S. Wrighton, J. Phys. Chem., 89, 1441, 1985.
223. J. W. Thackeray, H. S. White, M. S. Wrighton, J. Phys. Chem., 89, 5133, 1985.
224. G. P. Kittlesen, H. S. White, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 107, 7373, 1985.
225. J. W. Thackeray, M. S. Wrighton, J. Phys. Chem., 90, 6674, 1986.
226. S. Chao, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 90, 6674, 1986.
227. L. Nemec, J. Electroanal. Chem., 8, 166, 1964.
228. D. Britz, J. Electroanal. Chem., 88, 309, 1978.
229. J. E. Mumby, S. P. Perone, Chem. Instrum., 3, 191, 1971.
230. J. C. Imbeaux, J. M. Saveart, J. Electroanal. Chem., 44, 169, 1973.
231. K. B. Oldham, J. Spanier, J. Electroanal. Chem., 26, 331, 1970.
232. K. B. Oldham, Anal. Chem., 46, 196, 1974.
233. A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, J. Electroanal. Chem., 168, 299, 1984.
234. A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, J. Electroanal. Chem., 172, 11, 1982.
235. A. M. Bond, P. A. Lay, J. Electroanal. Chem., 199, 285, 1986.
236. M. Ciszkowska, Z. Strojek, J. Electroanal. Chem., 213, 189, 1986.
237. J.-W. Chen, J. Georges, J. Electroanal. Chem., 210, 205, 1986.
238. R. Lines, W. D. Parker, Acta Chem. Scand. B, 31, 369, 1977.
239. J. O. Howell, R. M. Wightman, J. Phys. Chem., 88, 3915, 1984.
240. L. Geng, R. W. Murray, Inorg. Chem., 259, 3115, 1986.
241. A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, J. Electroanal. Chem., 180, 257, 1984.
242. H. W. van den Born, D. H. Evans, Anal. Chem., 46, 643, 1974.

243. J. Cassidy, S. B. Khoo, S. Pons, M. Qleischmann, J. Phys. Chem., 89, 3933, 1985.
244. R. A. Malmsten, H. S. White, J. Electrochem. Soc., 133, 1967, 1986.
245. R. A. Malmsten, C. P. Smith, H. S. White, J. Electroanal. Chem., 215, 223, 1986.
246. J. D. Gerders, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 199, 93, 1986.
247. J. D. Gerders, W. M. Hedges, D. Pletcher, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1(80), 3399, 1984.
248. W. M. Hedges, D. Pletcher, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1(82), 179, 1986.
249. R. S. Robinson, R. L. McCreery, Anal. Chem., 53, 997, 1981.
250. R. S. Robinson, C. W. McCreery, Anal. Chem., 54, 2356, 1983.
251. P. Rossi, R. L. McCreery' J. Electroanal. Chem., 151, 47, 1983.
252. C.-C. Jan, R. L. McCreery, F. T. Gamble, Anal. Chem., 57, 1763, 1985.
253. R. S. Robinson, R. L. McCreery, J. Electroanal. Chem., 182, 61, 1985.
254. J. E. Davis, N. Winograd, Anal. Chem., 44, 2152, 1972.
255. S. P. Perone, Anal. Chem., 38, 1158, 1966.
256. J. M. Saveant, D. Tessler, J. Electroanal. Chem., 77, 225, 1975.
257. T. E. Cummings, M. A. Jensen, P. J. Elving', Electrochim. Acta, 23, 1173, 1978.
258. E. Ahlberg, V. D. Parker, J. Electroanal. Chem., 121, 57, 1981.
259. M. I. Montengro, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 200, 371, 1986.
260. H. Kojima, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 97, 6317, 1975.
261. L. Nadjo, J. M. Saveant, J. Electroanal. Chem., 48., 113, 1973.
262. J. O. Howell, J. Goncalves, C. Amatore, L. Klavinc, J. K. Kocghi, R. M. Wightman, J. Am. Chem. Soc., 106, 3968, 1984.
263. D. O. Wipf, K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman, J. Org. Chem., 51, 4760, 1986.
264. A. Fitch, D. H. Evans, J. Electroanal. Chem., 202, 83, 1986.
265. J. O. Howell, W. G. Kuhr, R. E. Ensman, R. M. Wightman, J. Electroanal. Chem., 209, 77, 1986.
266. J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 57, 101A, 1985.
267. S. A. Scuette, R. L. McCreery, J. Electroanal. Chem., 191, 329, 1985.
268. A. G. Ewing, R. Withnell, R. M. Wightman, Rev. Sci. Instrum., 52, 454, 1981.
269. J.-L. Ponchon, K. Cespuglio, F. Gonon, M. Jouvert, J.F. Pujol, Anal. Chem., 53, 1483, 1979.
270. T.E. Edmonds, J. Goullang, Anal. Chim. Acta, 151, 99, 1983.
271. D. J. Arnold, K. A. Gercharlo, C. W. Anderson, J. Electroanal. Chem., 172, 379, 1984.
272. G. G. Munteanu, Soc. Electrochem., 191, 862, 1983.
273. J. Wang, Stripping Analysis: *Principles, Instrumentation and Application*, VCH, Deerfield Beach, 1985, p. 64.
274. M. R. Cuschman, B. G. Bennett, C. W. Anderson, Anal. Chim. Acta, 130, 323, 1981.
275. G. J. Svoboda, J. P. Sottery, C. W. Anderson, Anal. Chem. Acta, 116, 297, 1984.
276. K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman, Anal. Chem., 57, 1989, 1985.
277. M. Penczek, Z. Strojek, J. Electroanal. Chem., 191, 91, 1985.
278. M. Ciszkowska, Z. Strojek, J. Electroanal. Chem., 191, 101, 1985.
279. A. S. Baranski, H. Quan, Anal. Chem., 58, 407, 1986.
280. J. P. Sottery, C. W. Anderson, Anal. Chem., 59, 140, 1986.
281. J. Golas, J. Osteryoung, Anal. Chim. Acta, 181, 211, 1986.
282. J. Golas, Z. Galus, J. Osteryoung, Anal. Chem., 59, 389, 1987.

283. A. S. Baranski, Anal. Chem., 57, 662, 1987.
284. M. I. Montengro, D. Pletcher, Part. Electrochim. Acta, 5, 197, 1987.
285. A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, Anal. Chim. Acta, 216, 177, 1989.
286. A. M. Bond, Chem. Austr., 58, 550, 1991.
287. Z. Strojcek, Mikrochim. Acta, II, 353, 1991.
288. A. S. N. Murthy, Indian J. Chem. Sect A., 31, 633, 1992.
289. D. Diamond, Electroanalysis, 5, 795, 1993.
290. M. I. Montengro, *Research in Chemical Kinetics*, Eds. R. G. Compton, G. Hancock, Elsevier, Amsterdam., 1994, vol. 2, p. 1—80.
291. A. M. Bond, Analyst, 119, 121, 1994.
292. F. Magro, I. Lavagnini, Anal. Chim. Acta, 305, 96, 1995.
293. R. W. Murray, *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bond (ed.), Marcel Dekker, New York, 1984, p. 191—354.
294. R. F. Lane, A. T. Hubard, J. Phys. Chem., 77, 1401, 1973.
295. R. F. Lane, A. T. Hubard, J. Phys. Chem., 77, 1411, 1973.
296. P. R. Mases, L. Wrer, R. W. Murray, Anal. Chem., 47, 1975.
297. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 97, 3549, 1975.
298. J. R. Lenhard, Ph. D. Thesis, University of North Carolina, 1979.
299. T. Yao, N. Kobayaski, T. Wasa, Anal. Chim. Acta, 231, 121, 1990.
300. M. Arzawa, H. Shinohara, T. Chiba, M. Matsuzawa, VH. Symp., 90, 1988.
301. Y. Kitagawa, K. Kitobatake, I. Kuba, E. Tamiya, I. Karube, Anal. Chim. Acta, 216, 61, 1989.
302. K. Yokohama, E. Tamiya, Y. Karube, J. Electroanal. Chem., 273, 107, 1989.
303. B. J. Birch, I. W. Burns, *Methods and Apparatus for Electrochemical Measurements, Eurapean Patent Application*, 0255291A1, 1988.
304. F. Li, S. Dong, Electrochim. Acta, 32, 1511, 1987.
305. B. F. Y. Yonhin, C. R. Lowe, Anal. Chem., 59, 2111, 1987.
306. C. G. Murray, R. J. Nowak, D. R. Rolison, J. Electroanal. Chem., 164, 205, 1984.
307. P. Hernandez, E. Alda, L. Hernandez, Fresenius, Z. Anal. Chem., 327, 676, 1987.
308. P. Ravichandran, R. P. Baldwin, J. Electroanal. Chem., 126, 293, 1981.
309. J. Wang, B. Green, C. Morgan, Anal. Chim. Acta, 158, 15, 1984.
310. K. N. Thomsen, L. Kryger, R. P. Baldwin, Anal. Chem., 60, 151, 1988.
311. W. J. Albery, A. R. Hillman, Annual Reports C., Royal Society, London, 1987, p. 317.
312. J. Zak, T. Kuwara, J. Electroanal. Chem., 150, 645, 1983.
313. S. Dong, Y. Wang, Electroanalysis, 1, 99, 1989.
314. R. M. Ianniello, A. M. Yacynych, Anal. Chem., 65, 228, 1993.
315. L. Ye, M. Hemmerle, A. J. J. Olsthoorh, W. Schuman, H. L. Schimdt, J. A. Duire, A. Heller, Ana.l Chem., 65, 238, 1993.
316. P. N. Barlet, P. R. Birkin, Anal. Chem., 65, 1118, 1993.
317. G. Arai, M. Hayashi, T. Nomaq, I. Yasumori, Chem. Lett., 65, 1081, 1993.
318. G. F. Khan, E. Kobatake, Y. Ikarigama, M. Arzawa, Anal. Chim. Acta, 281, 527, 1993.
319. D. L. Wang, A. Heller, Anal. Chem., 65, 1069, 1993.
320. M. Vreeke, R. Maiden, A. Heller, Anal. Chem., 64, 3084, 1992.
321. T. Tatsuma, M. Gondaina, T. Watanabe, Anal. Chem., 64, 1183, 1992.

322. Kh. Z. Brainira, A. V. Tchernyshova, N. Y. Stozhko, L. N. Kainy-shevskaya, Analyst, 114, 173, 1989.
323. A. R. Guadalupe, H. D. Abruna, Anal. Chem., 57, 142, 1985.
324. M. D. Imisides, G. G. Wallace, E. A. Wilke, N. S. W. Wollongong, *Trends in Analytical Chemistry* , 7(4), 143, 1988.
325. J. Labuda, J. Garaj. Chem. Listy, 83, 449, 1989.
326. P. Vadgama, P. W. Crump, Analyst, 117, 1657, 1992.
327. Kh. Z. Brainira, E. Neyman, *Electroanalytical Stripping Methods*, John Wiley p Sons Inc., New York, 1993, 0. 55—63.
328. J. Wang, L. Ruiling, Talanta, 36, 279, 1989.
329. J. Wang, *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol. 15, R. F. M. Herber, M. Stoeppler, 1994, p. 129—145.
330. J. M. Sequaris, *in Analytical Chemistry*, vol XXVII, M. R. Smith, J. G. Vos (editori), Amsterdam, New York, Tokyo, 1992, p. 115—149.
331. P. M. Bersier, J. Bersier, *in Analytical Voltammetry*, vol. XXVII, M. R. Smith, J. G. Vos (editori), Amsterdam, New York, Tokyo, 1992, p. 159—311.
332. W. F. Smith, *Voltammetric Determination of Moccules of Biological Significance*, Joh Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1992.
333. J. M. Kauffman, J. C. Vire, Anal. Chim. Acta, 273, 329, 1993.
334. K. Asley, Electroanalysis, 6, 805, 1994.
335. L. R. Taylor, *in Instrumental Methods for Determining Elements*, VCH Publishers Inc., New York, 1994, Cap. 5, p. 99—120.
336. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publishers Inc., New York, 1994, p. 55—56
337. W. Kemula, Microchem. J., 11, 54, 1966.
338. W. T. de Vries, E. van Dalen, J. Electroanal. Chem., 10, 183, 1965.
339. W. T. de Vries, E. van Dalen, J. Electroanal. Chem., 12, 9, 1966.
340. D. Dobos, Electrochemical Data, Akademiai Kiado, Budapest, 1975, 0. 264—266.
341. V. Cerda, G. Ramis, *An Introduction to Laboratory Automation*, John Wiley& Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto Singapore, 1990, p. 1—5.
342. G. L. Radu, G. E. Baiulescu, *Roum. Chem. Quarterly Rev*, 3(3), 263, 1993.
343. H. H. J. L. Ploegmakers, M. J. M. Mertens, R. J. Driebergen, W. J. van Oort, A. Dirksen, W. vander Horst, A. C. C. van Til, R. van Trigt, *Journal of Automatic Chemistry*, 9(1), 15, 1987.

Coli de tipar: 17,25
Format 70×100/16
Bun de tipar: 31.XI.1997
Nr. plan: 1017

Tiparul executat la:
Imprimeria „ARDEALUL" Cluj
B-dul 21 Decembrie nr. 146
România
Comanda nr. 70211